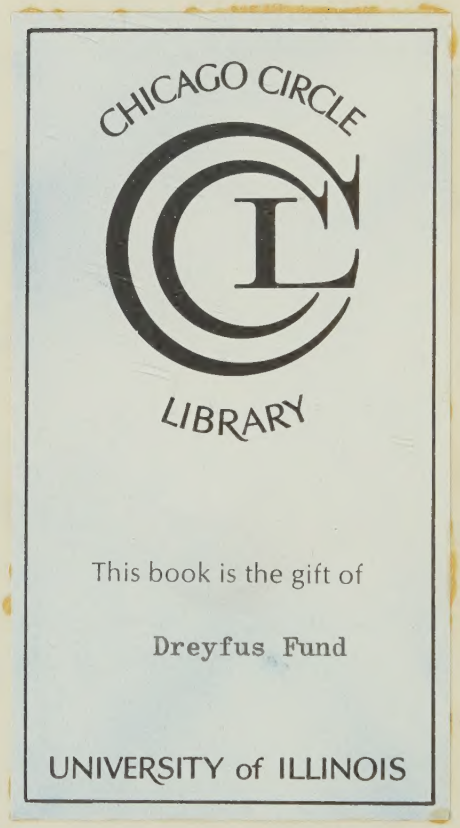


This book is the gift of

Dreyfus Fund

UNIVERSITY of ILLINOIS


Digitized by the Internet Archive
in 2025

https://archive.org/details/zeitschrift-fuer-physikalische-chemie_1957_10_1-2

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

NEUE FOLGE

UNTER MITWIRKUNG VON

J. DE BOER-Geleen (Holland), H. BRAUNE-Hannover, G. BRIEGLEB-Würzburg, G. CHAUDRON-Paris, J. CHRISTIANSEN-Kopenhagen, ST. CLAESSON-Uppsala, K. CLUSIUS-Zürich, E. CREMER-Innsbruck, EGGERT-Zürich, H. EYRING-Salt Lake City, W. GROTH-Bonn, P. GÜNTHER-Karlsruhe, P. HARTECK-ley, N. Y., H. HARTMANN-Frankfurt am Main, O. HASSEL-Blindern, Oslo, K. HAUFFE-Frankfurt/Main-Höchst, K. F. HERZFELD-Washington, D. C., J. HORIUTI-Sapporo (Japan), E. JENCKEL-Aachen, G. JOOS-Jena, G. B. KISTIAKOWSKY-Cambridge, Mass., G. KORTÜM-Tübingen, O. KRATKY-Graz, H. KUHN-Marburg, W. KUHN-Basel, E. LANGE-Erlangen, M. MAGAT-Paris, H. MARK-Brooklyn, N. Y., H. MARTIN-Basel, R. MECKE-Freiburg, G. NATTA-Milano, W. NODDACK-Bamberg, R. G. W. NORRISH-Cambridge (England), L. ONSAGER-New Haven, Conn., L. PAULING-Pasadena, Cal., I. PRIGOGINE-Brüssel, G. SARTORI-Triest, E. SCHÄFER-Heidelberg, G. SCHEIBE-München, G. SCHMID-Köln, G. V. SCHULZ-Mainz, I. N. STRANSKI-Berlin, R. SUHRMANN-Hannover, H. S. TAYLOR-Princeton, N. J., E. J. W. VERWEY-Eindhoven (Holland), C. WAGNER-Cambridge, Mass., E. WICKE-Hamburg

HERAUSGEGEBEN VON

K. F. BONHOEFFER, TH. FÖRSTER,
W. JOST, G.-M. SCHWAB

BAND 10

MIT 114 ABBILDUNGEN IM TEXT

FRANKFURT AM MAIN 1957

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 10

Heft 1 und 2

Ausgegeben im Januar 1957

W. Bues, RAMAN-Spektren der Nitrate des Lithium, Natrium, Kalium und Silbers in der Schmelze. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 26. 7. 56.) 1

F. Stauff, Beitrag zur Thermodynamik der Grenzflächenaktivität. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 28. 7. 56.) 24

Klaus Böke, Die *K*-Kanten-Feinstruktur von Komplexen der Übergangselemente Chrom bis Zink (Teil I). Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 26. 7. 56.) 45

Klaus Böke, Die *K*-Kanten-Feinstruktur von Komplexen der Übergangselemente Chrom bis Zink (Teil II). Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 26. 7. 56.) 59

W. Maier und *H. D. Rudolph*, Bestimmung der Assoziations- und Dissoziationsgeschwindigkeiten von Benzoesäure in Tetrachlorkohlenstoff durch Ultraschallabsorptionsmessungen an verdünnten Lösungen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 13. 8. 56.) 83

J. Weiss, H. Witte und *E. Wölfel*, Röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung in Kristallen V. Die Elektronenverteilung im Calciumfluorid. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 21. 8. 56.) . . . 98

W. Jost, H. Röck, W. Schröder, L. Sieg und *H. Gg. Wagner*, Apparatur zur Messung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten bei Überdruck. Mit 2 Abbildungen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 13. 11. 56.) . . 133

Heft 3 und 4

Ausgegeben im Februar 1957

Irnim Henglein, Martin Boysen und *Wolfram Schnabel*, Die Zersetzung des Polymethacrylsäuremethylesters in Lösung unter dem Einfluß von ^{60}Co-Gamma-Strahlen: Ein Beispiel für die Energie-Übertragung bei strahlenchemischen Reaktionen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. 8. 56.) 137

M. J. Sparnaay, Zur Deutung der HÜCKEL-KRAFFTschen Zusatzglieder in der DEBYE-HÜCKELschen Theorie der starken Elektrolyte. (Eingegangen am 21. 8. 56.) 156

. Franze, Untersuchung von Reaktionen in Verbrennungsgasen mittels einer Strömungsmethode. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. 8. 56.) 161

H. J. Oel, Diffusion von Ionen und Elektronen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. 8. 56.) 165

R. Suhrmann und *G. Wedler*, Über den zeitlichen Verlauf der Chemisorption von Wasserdampf und Kohlendioxyd an aufgedampften, durchsichtigen Nickelfilmen. Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 24. 8. 56.) 184

. Helfferich und *H. D. Ocker*, Ionenaustauschermembranen in bi-ionischen Systemen. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 11. 9. 56.) 213

Dorothea Lauerer, Max Coenen, Max Pestemer und *Günter Scheibe*, Änderung der Ultraviolett-Absorptionsspektren innermolekular polarisierter konjugierter Systeme (Merocyanine) durch Protonenaustausch mit Alkoholen als Lösungsmittel bei normaler und tiefer Temperatur. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 15. 9. 56.) 236

Heinz Gerischer und *Manfred Krause*, Eine Doppelimpuls-Methode zur Untersuchung sehr schneller Elektrodenreaktionen. Mit 4 Abbildungen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 20. 12. 56.) 264

Buchbesprechungen

K. H. Gustavson, The Chemistry and Reactivity of Collagen 270
Ionenaustauscher im Laboratorium und in der Industrie. 271
H. Steyskal, Arbeitsverfahren und Stoffkunde der Hochvakuumtechnik, Technologie der Elektronenröhren. Physikalische Schriften, Bd. III 271
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage. System Nr. 28, B 1 272

Heft 5 und 6

Ausgegeben im März 1957

W. Maier, A. Saupe und *A. Englert*, Die im nahen UV gelegenen Elektronenübergänge des Azoxybenzols und einiger seiner Paraderivate. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 27. 9. 56.) 273
Claudio Furlani, Absorptionsspektren magnetisch normaler *Ni*(II)-Komplexe. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 28. 9. 56.) 291
L. Graf und *H. Klatte*, Über eine Reaktionssteigerung an den Korngrenzen von Mischkristallen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 2. 10. 56.) 306
Sigurd Rösinger, Dosismessung bei Röntgenstrahlen und schnellen Elektronen mit wäßriger Eisen-II-sulfatlösung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. 10. 56.) 310
W. Groth und *P. Warneck*, Bestimmung und Bildungsmechanismus von Atomkonzentrationen in Stickstoff- und Stickstoff-Edelgas-Glimmentladungen. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 16. 10. 56.). . . 323
Shigeto Yamagushi, Untersuchung eines *Cu-Ni*-Katalysators durch Elektronenbeugung. Mit 3 Abbildungen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 22. 1. 57.) 340
G.-M. Schwab, J. Voitländer und *A. Bäumel*, Parawasserstoff-Umwandlung an Mangandicyclopentadienyl bei Zimmertemperatur und — 77 °C. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 11. 2. 57.) 343
G.-M. Schwab und *A. Bäumel*, Zur Parawasserstoff-Umwandlung durch Biradikale. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 11. 2. 57.) 347

Buchbesprechung

F. C. Nachod und *J. Schubert*, Ion Exchange Technology 350

Autorenregister zu Band 10 351

Sachregister zu Band 1—10 353

Autorenregister zu Band 1—10 392

Buchbesprechungen 407

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 10, S. 1—23 (1957)

RAMAN-Spektren der Nitrate des Lithium, Natrium, Kalium und Silbers in der Schmelze

Von

W. BUES

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 26. 7. 56)

Mit einer für Salzschmelzen geeigneten Anordnung[1] werden RAMAN-Spektren von Alkali- und Silbernitratschmelzen aufgenommen. Die Diskussion der Spektren zeigt, daß in den Schmelzen Ionen vorliegen. Der Kationeneinfluß in den Spektren der Schmelzen und Kristalle läßt sich bei den Alkalinitraten allein durch die Unterschiede der Packungsdichten erklären. Im Gegensatz zum Silberion haben Alkaliionen auf die *NO*-Bindekraft im Nitration keinen Einfluß. Als Bindeglied zwischen Kristall- und Lösungsspektren erlauben die Spektren der Schmelze Aussagen über den Zustand des Nitration in wäßriger Lösung zu machen. Thermodynamische Daten bestätigen die Annahme von Ionenschmelzen für die beobachteten Salze.

1. Einleitung

Sowohl in den Kristallen wie in den konzentrierten wäßrigen Lösungen zeigen die RAMAN-Spektren der Nitrationen deutliche Abhängigkeit vom Kation. Diese macht sich einerseits in Frequenzverschiebungen wie auch durch Aufspaltung der Frequenzen bemerkbar. Um die Deutung dieser Effekte haben sich in letzter Zeit zwei Autoren bemüht. Für die Kristalle liegt eine Diskussion von O. THEIMER[2] und für die Lösungen eine von J. P. MATHIEU und M. LOUNSBURG[3] vor. Es schien nun von Interesse, die Nitratspektren in der Schmelze zu untersuchen, um Aussagen über die Struktur der Schmelzen zu erhalten. Weiter war von den Schmelzen als Bindeglied zwischen Kristall und Lösung neues Material für die Deutung des Kationeneinflusses zu erwarten.

[1] W. BUES, Z. anorg. allg. Chem. **279** (1955) 104.

[2] O. THEIMER, Mh. Chem. **81** (1950) 424.

[3] J. P. MATHIEU und M. LOUNSBURY, Discuss. Faraday Soc. **9** (1950) 196.

2. Ergebnisse

Das Nitration ist ein ebener Stern mit der Symmetrie D_{3h}. In A_1 ist eine totalsymmetrische Pulsationsschwingung ν_1 zu erwarten. Eine nichtebene Schwingung ν_2 ist im RAMAN-Effekt als Grundton verboten, jedoch ist ihr erster Oberton erlaubt. Weiter sind noch zwei zweifach entartete ebene Schwingungen ν_3 und ν_4 in E zu erwarten. Die Frequenz ν_3 ist die entartete Valenz-, ν_4 die entartete Deformationsschwingung des Nitrations. Die Schwingungen ν_3 und ν_4 sind als depolarisierte Frequenzen und $2 \cdot \nu_2$ als Oberton verglichen mit der polarisierten Schwingung von geringer Intensität. In Abb. 1a bis c

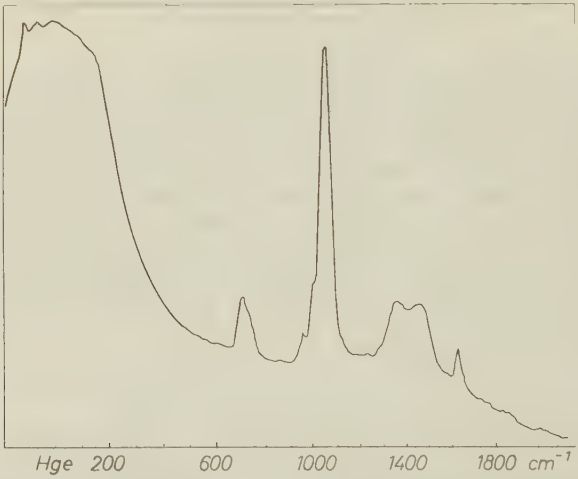


Abb. 1a. RAMAN-Aufnahme von Lithiumnitratschmelze 260 °C.
1 Stunde belichtet (Scientia $\sim \frac{28}{10}°$ Din)

sind die Fotometerkurven der erhaltenen Spektren aufgezeichnet. Die Spektren von Kalium und Natriumnitrat entsprechen vollkommen den Erwartungen. Sie sind einander außerordentlich ähnlich, so daß auf die Wiedergabe der Photometerkurve des Natriumnitrat verzichtet wurde. Auffallend bei beiden Spektren ist die ungewöhnliche Breite der entarteten Valenzfrequenz ν_3, die bei Lithium und Silbernitrat darüber hinaus deutlich aufgespalten ist.

In Tab. 1 sind die in den Schmelzen der Nitrate gemessenen Frequenzen zusammengestellt.

Die Frequenz ν_4 zeigt nur geringe Unterschiede, jedoch hat sie beim Lithium und Silbernitrat ein Maximum in der Höhe. ν_1 zeigt vom

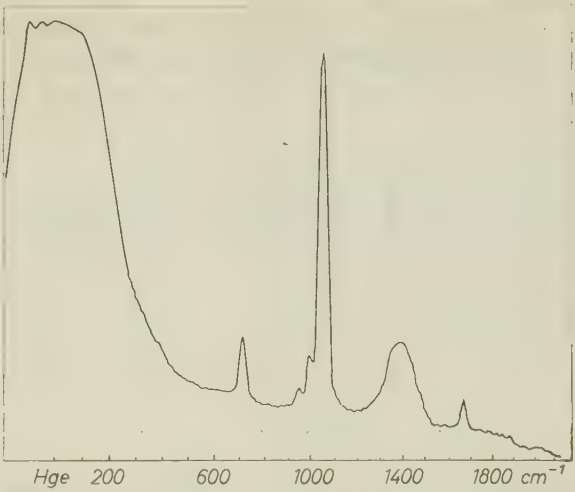


Abb. 1b. RAMAN-Aufnahme von Kaliumnitratschmelze, 340 °C.
1 Stunde belichtet (Scientia $\sim \frac{28}{10}°$ Din)

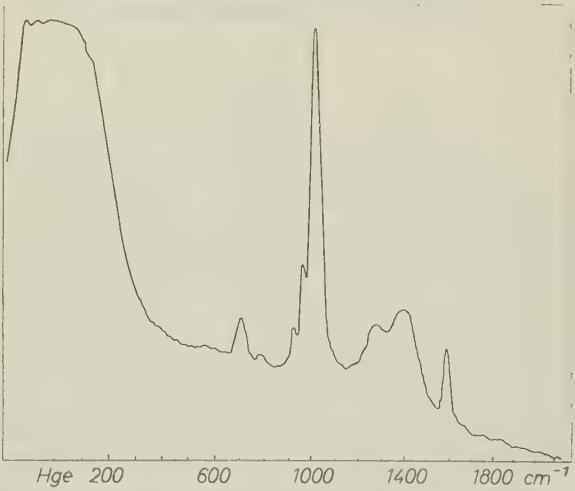


Abb. 1c. RAMAN-Aufnahme von Silbernitratschmelze 220 °C.
3 Stunden belichtet. Mit Kobaltglas gefiltert. (Scientia $\sim \frac{28}{10}°$ Din)

Lithium zum Silbernitrat einen deutlichen Abfall von 26 cm^{-1}. Bemerkenswert ist die Aufspaltung von ν_3 bei $LiNO_3$ und $AgNO_3$, obwohl in der Frequenzhöhe von ν_1 der größte Unterschied besteht. Die Aufspaltung von ν_3 läßt keinen Zweifel, daß hier Nahordnungseffekte wirksam sind, die eine Asymmetrie im Nitration verursachen. Letzteres ist

jedoch nicht verwunderlich, da das Lithiumion als kleinstes Ion der Reihe und Silber als Metametall eine Sonderstellung einnehmen. Der Oberton $2\nu_2$ zeigt ein Maximum beim Natrium und Kaliumnitrat.

Tabelle 1

	$LiNO_3$	$NaNO_3$	KNO_3	$AgNO_3$
ν_4	724 ± 2	722 ± 2	715 ± 2	724 ± 2
ν_2	—	—	—	803 ± 5
ν_1	1061 ± 2	1053 ± 2	1048 ± 2	1035 ± 2
	1366 ± 5			1277 ± 5
ν_3		1387 ± 3	1382 ± 3	
$2\nu_2$	1476 ± 5			1425 ± 5
	1639 ± 2	1661 ± 2	1660 ± 2	1604 ± 1

In der Silbernitratschmelze wird bei 803 cm^{-1} eine sehr schwache Linie beobachtet. Es handelt sich um die Frequenz ν_2, deren Verbot durch die Asymmetrie des Nitrations aufgehoben wird. Die Intensität der Linie liegt an der Grenze der Nachweisbarkeit.

3. Diskussion

In Tab. 2 sind die RAMAN-Spektren der Nitratschmelzen den Spektren der Kristalle und einer verdünnten wäßrigen Lösung von $NaNO_3$ gegenübergestellt. Da verdünnte Lösungen von Nitraten keine Abhängigkeit vom Kation zeigen[3], sind sie als Bezugspunkte geeignet.

Betrachten wir zunächst nur die Valenzfrequenzen. ν_1 liegt in der verdünnten wäßrigen Lösung bei 1048 cm^{-1}. Sieht man vom $AgNO_3$ ab, so liegen alle Pulsationsfrequenzen über diesem Wert. Der höchste Wert wird beim Lithiumnitratkristall gefunden. Er liegt 4% über dem Wert der wäßrigen Lösung von Nitraten. Wird diese Erhöhung der Frequenz durch eine Verstärkung der *N-O*-Bindekraft verursacht, so müßte diese um 8% gestiegen sein. Die entartete Valenzfrequenz ν_3 in $LiNO_3$-Kristall ist gegenüber dem Wert der wäßrigen Lösung nur um 0,8% gestiegen. Das bedeutet, daß die Bindekraft nicht um 8% gestiegen sein kann, da sonst für ν_3 die gleiche prozentuale Frequenzerhöhung wie für ν_1 zu erwarten wäre. Damit ist gezeigt, daß die Alkalionen nicht die Bindekraft des Nitrations beeinflussen. Weiter müssen Kristalle und Schmelzen Eigenschaften besitzen, die auf die Pulsationsfrequenz stärker Einfluß nehmen können wie auf die entartete Valenzfrequenz.

Tabelle 2

	$LiNO_3$		$NaNO_3$		KNO_3		$AgNO_3$		NO_3^- ($NaNO_3$ [3] 1,7 n in H_2O)
	Krist. [4,5,6]	Schm.	Krist. [4,7,8]	Schm.	Krist. [4,9,10,11]	Schm.	Krist. [4,6]	Schm.	
ν_4	728	724	728	722	714	715	-	724	720
ν_1	1086	1061	1069	1053	1050	1048	1045	1035	1048
		1366			1343			1277	
ν_3	1391		1387	1386		1382	1372		1380
		1476			1361			1425	
$2\nu_2$	—	1639	1667	1661	—	1660	—	1604	—

a) Pulsation ν_1

Abb. 2 zeigt die Schwingungsformen der beiden Valenzfrequenzen des Nitration. In ν_1 schwingen die drei Sauerstoffe im Gleichtakt, wobei das Stickstoffatom in Ruhe bleibt. Dabei ändert sich der Raumbedarf des Nitration im Takt der Frequenz entsprechend der Schwingungsamplitude der Sauerstoffe. Da in ν_3 die Bindungen phasenverschoben beansprucht werden, ändert sich der Raumbedarf des Nitration während der Schwingung nicht sehr. Die Elongation der Feder wird durch eine gleichzeitige Verrückung von Sauerstoff- und Stickstoffatom in entgegengesetzter Richtung verursacht. Darüber hinaus ist die Amplitude der Schwingung ν_3 wegen ihrer größeren Frequenz kleiner als die von ν_1. Steht dem Nitration in der Schmelze und in den Kristallen der Nitrate ein verschiedener Raum zur Verfügung, so wird das auf die Frequenzhöhe von ν_3 fast ohne Einfluß

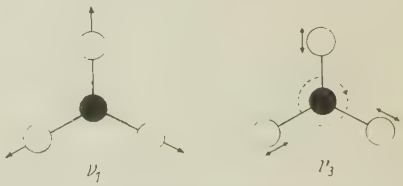


Abb. 2. Schwingungsformen ν_1 und ν_3 des Nitration

[4] LANDOLT-BÖRNSTEIN, 6. Aufl. (1955) 1. Band, Teil IV.

[5] K. W. F. KOHLRAUSCH, Raman-Spektren (Eucken-Wolff, Hand- und Jahrbuch der chem. Physik Bd. 9VI, Leipzig 1943).

[6] V. N. THATTE und GANESAN, Indian J. Physic 8 (1934) 341.

[7] P. PATTABHIRMAYYA, Proc. Indiana Acad. Sci. A 22 (1945) 95.

[8] C. SCHAEFER, MATOSSI und ADERHOLT, Z. Physik 65 (1930) 289.

[9] L. COUTURE und C. R. SEANCES, Acad. Sci. Paris 220 (1945) 656.

[10] L. COUTURE, Ann. Physique (XII) 2 (1947) 5.

[11] T. M. K. NEDUNGADI, Proc. Indiana Acad. Sci., Sect. A 14 (1941) 242.

bleiben. Die Pulsationsfrequenz dagegen wird um so höher liegen, je kleiner der dem Nitration zur Verfügung stehende Raum ist. Schwingen die Sauerstoffe in ν_1 gegen die das Nitration umgebenden Ionen, so wird durch das Abstoßungspotential dieser Ionen auf die Sauerstoffe eine Kraft wirken, die der rücktreibenden Kraft der Bindung gleichgerichtet ist. Diese zusätzliche Kraft wird um so größer sein, je dichter die Packung der Ionen im Kristall und in der Schmelze ist.

Tabelle 3

	$\Delta\nu_1$ (cm^{-1})	$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)$
$LiNO_3$	26	0,33
$NaNO_3$	16	0,18
KNO_3	2	0,13

In Tab. 3 ist der Frequenzunterschied von ν_1 in Kristallen und Schmelzen der Alkalinitrate der relativen Volumenzunahme vom Kristall bei Zimmertemperatur zur Schmelze am Schmelzpunkt gegenübergestellt. Wie erwartet, ist $\Delta\nu_1$ um so größer, je größer die Volumenzunahme ist. Wenn die Packungsdichte allein für die Frequenzänderung von ν_1 verantwortlich ist, so sollte der Wert für ν_1 in Schmelzen und Kristallen allein eine Funktion der Packungsdichte sein, unabhängig von der Größe des Kations und von der Kristallform.

Ein Maß für die Packungsdichte ist das „freie Volumen". Man erhält es, wenn man vom Molvolumen der Kristalle und Schmelzen das „harte Volumen" der Anionen und Kationen abzieht. Das Volumen der Kationen kann aus den Ionenradien errechnet werden. Das Volumen des Nitrations läßt sich recht genau abschätzen. Man extrapoliert die Abstände der Nitrationen in der Ebene des Ion und senkrecht zu ihr in Lithium und Natriumnitratkristallen, die beide im Calzittyp kristallisieren, auf den Kationenradius $r = 0$. Für den großen Durchmesser des Nitrations erhält man so $D = 3{,}76$ Å und für den kleinen $d = 1{,}90$ Å. Der Inhalt dieser Scheibe beträgt

$$v = \pi^2 r^2 R + 4\pi(R^2 r - R r^2)\,. \qquad (1)$$

Mit $R = 1{,}88$ Å und $r = 0{,}95$ Å errechnet sich das Volumen des Nitration zu 18,5 Å^3 oder pro Grammion zu

$$V_A = 11{,}1 \text{ cm}^3/\text{Mol}.$$

Tabelle 4

Kristall	d g cm^{-3}	V cm^3/Mol	r_K[4, 12] Å	V_k cm^3/Mol	V_f cm^3/Mol	ν_1 cm^{-1}
$LiNO_3$	2,37[13]	29,2	0,68	0,8	17,3	1086
$NaNO_3$	2,26[14]	37,7	0,97	2,3	24,3	1069
KNO_3	2,10[14]	48,2	1,33	5,9	31,2	1050
$RbNO_3$	3,11[13]	47,4	1,47	8,0	28,3	1056[4, 15]
$CsNO_3$	3,64[13]	53,6	1,65	11,3	31,2	1050[4, 15]
$AgNO_3$	4,35[16]	39,0	1,26	5,1	22,8	1045
Schmelze						
$LiNO_3$	1,79[17]	38,6			26,7	1060
$NaNO_3$	1,91[17]	44,5			31,1	1053
KNO_3	1,87[17]	54,0			37,0	1048
$AgNO_3$	3,96[17]	42,8			26,6	1035

In Tab. 4 sind die Dichten d der Kristalle und Schmelzen und die daraus berechneten Molvolumen V zusammengestellt. Weiter enthält sie die Kationenradien r_k und die daraus berechneten Volumen für ein Grammion V_k. Das „freie Volumen" der Schmelzen und Kristalle ist

$$V_f = V - (V_K + V_A) \quad (2)$$

Den Werten für V_f sind die Pulsationsfrequenzen ν_1 gegenübergestellt.

In Abb. 3 ist die Frequenzhöhe von ν_1 aller Alkalinitratkristalle und die der untersuchten Schmelzen gegen das freie Volumen der Substanzen aufgetragen. Die Punkte liegen auf einem glatten Kurvenzug.

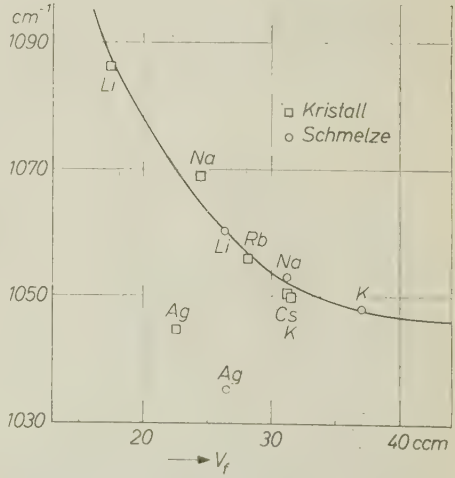


Abb. 3. Der Frequenzwert für ν_1 ist gegen das freie Volumen V_f aufgetragen

[12] L. H. AHRENS, Geochim. cosmochim. Acta [London] **2** (1952) 155.
[13] F. L. HAIGH, J. Amer. chem. Soc. **34** (1912) 1140.
[14] ANDREAE, Z. physik. Chem. **82** (1913) 109.
[15] H. NISI, Jap. J. Physic **15** (1933) 114.
[16] RETGERS, Z. physik. Chem. **4** (1898) 198.
[17] F. M. JAEGER, Z. anorg. allg. Chemie **101** (1917) 1.

Die auftretenden Streuungen sind gering. Es ist somit möglich, die Frequenzhöhe von ν_1 der Kristalle und Schmelzen der Alkalinitrate durch einen Parameter, dem freien Volumen, zu beschreiben. Die Kurve wird bei einem freien Volumen von 25 cm^3 deutlich flacher und erreicht zwischen 30 und 35 cm^3 einen Grenzwert, der bei 1046 bis 1048 cm^{-1} liegt. Die Kristallformen der Nitrate sind sehr verschieden. So kristallisiert $NaNO_3$ und $LiNO_3$ im Calzitgitter, KNO_3 im Arragonitgitter. $RbNO_3$ und $CsNO_3$ kristallisieren pseudohexagonal bzw. hexagonal. Bemerkenswert ist, daß die Unstetigkeit des Abfalls der Pulsationsfrequenz der Alkalinitratkristalle beim $RbNO_3$ jetzt durch die größere Packungsdichte des $RbNO_3$ gegenüber dem KNO_3 eine einfache Erklärung findet. $CsNO_3$ und KNO_3, die beide im Kristall die Pulsation bei 1050 cm^{-1} zeigen, haben auch für das freie Volumen den gleichen Wert. Silbernitrat hat bisher schon dadurch eine Sonderstellung eingenommen, daß der Wert von ν_1 sowohl in der Schmelze wie im Kristall mit 1035 und 1045 cm^{-1} etwas unter dem Wert der wäßrigen Lösung liegt. In Abb. 3 fallen die beiden Werte jedoch völlig aus dem Rahmen, da sie etwa 30 cm^{-1} unter dem Wert liegen, der nach der Packungsdichte zu erwarten ist. Diese Abweichung vom Erwartungswert zeigt, daß beim Silbernitrat sowohl im Kristall wie in der Schmelze besondere Verhältnisse vorliegen, die später diskutiert werden.

b) Die entartete Valenzfrequenz

Die Schwingung ν_3 des Nitration ist zweifach entartet. Bei Störung der Symmetrie des Nitrations wird ν_3 in zwei Frequenzen aufgespalten. Es sind zwei Arten von Symmetriestörungen des Nitration möglich, eine innere und eine äußere. Die äußere Symmetriestörung wird hervorgerufen, wenn die das Nitration umgebenden Ionen nicht symmetrisch zum Symmetriezentrum des Nitration angeordnet sind. Eine innere Störung tritt dann auf, wenn ein Sauerstoff im Nitration nach außen eine zusätzliche homöopolare oder koordinative Bindung betätigt. In den Schmelzen der Nitrate wird die Frequenz ν_3 immer als breites Band beobachtet. Darüber hinaus ist sie beim Lithium und Silbernitrat deutlich aufgespalten. Ob diese Symmetriestörung eine innere oder äußere ist, sei zunächst dahingestellt. Tatsache ist, daß die Aufspaltung von ν_3 bei der Schmelze von KNO_3 und $NaNO_3$ nicht beobachtet wird, sondern nur eine Verbreiterung von ν_3. Man darf wohl annehmen, daß in Kalium- und Natriumnitratschmelzen die

Umgebung eines Nitration statistischen Schwankungen unterworfen ist. Dabei ist die Anordnung der Nachbarn mehr oder minder unsymmetrisch zum Symmetriezentrum des Nitration. Je nach der Unsymmetrie der Nachbarn wird ν_3 mehr oder weniger aufgespalten, so daß zwei breite Linien zu erwarten sind. Ist diese Aufspaltung im Mittel nur gering, so wird man nur eine breite Frequenz beobachten, wie es in Kalium- und Natriumnitratschmelzen der Fall ist.

Ein Vergleich der Schwingung ν_3 in Schmelze und Kristall ist nicht einfach, da mit Ausnahme von $NaNO_3$ in allen beobachteten Nitraten die Schwingung entweder in der Schmelze oder im Kristall aufgespalten sind. Im Natriumnitrat hat die Frequenz ν_3 in Schmelze und Kristall die gleiche Lage. Dies zeigt, daß die Packungsdichte, wie in 3a besprochen, kaum Einfluß auf die Frequenzhöhe ν_3 hat. Ihr Unterschied liegt nur in der Breite der Linie, die für den Kristall klein, für die Schmelze groß ist. Natrium und Lithiumnitrat kristallisieren im Calzitgitter. Der Kristall hat mit dem Nitration die dreizählige Drehachse gemeinsam. Außerdem liegt das Stickstoffatom des Nitrat im Inversionszentrum des Kristall, so daß die Symmetrieelemente des NO_3-Ion in der Kristallsymmetrie enthalten sind. Eine Aufspaltung von ν_3 ist daher nicht möglich[18]. Kaliumnitrat kristallisiert im Arragonitgitter, das nur eine Symmetrieebene mit dem Nitration gemeinsam hat. Hierdurch wird ein Sauerstoff des Nitration bevorzugt und somit tritt notwendig Aufspaltung von ν_3 auf [18]. Die Aufspaltung ist gering und beträgt 18 cm^{-1}. Eigentümlich ist die niedrige Lage der Frequenzen, die im Mittel 30 cm^{-1} unter dem Wert für ν_3 in verdünnter wäßriger Lösung liegt. Im Gegensatz zur Pulsationsfrequenz ν_1 wird bei der Schwingung ν_3 ein Dipolmoment im Nitration induziert. Über dieses induzierte Dipolmoment vermögen die dem Nitration benachbarten Ionen durch ihre Ladung auf die Schwingung Einfluß zu nehmen. Etwa in der Art, daß eine bevorzugte Umgebung von negativen Ionen Frequenzerhöhung, eine Umgebung von positiven Ionen eine Frequenzerniedrigung bewirkt. Im Arragonit hat das Nitration drei nächste Kaliumnachbarn etwa in der Valenzrichtung des Nitration. Diese vermögen über ihre Ladung die Schwingung ν_3 zu erniedrigen. Schmilzt man den Kristall, so liegt ν_3 durchaus normal bei 1382 cm^{-1}, etwa dem Wert der wäßrigen Lösung. Im Calzitgitter besetzt der Stickstoff ein Symmetriezentrum, wodurch die elektrischen Felder der benachbarten

[18] J. P. MATHIEU, Spectres de Vibration et Symetrie des Molekules et des Cristaux (1945).

Ionen sich aufheben, so daß für kristallisiertes $NaNO_3$ und $LiNO_3$ etwa die gleiche ν_3-Frequenz wie in verdünnter wäßriger Lösung gefunden wird.

ν_3 ist in der Schmelze des Lithium und Silbernitrat aufgespalten. Der Grund hierfür soll im nächsten Abschnitt diskutiert werden. Eigentümlicherweise zeigt die entartete Valenzfrequenz in der Silbernitratschmelze mit 148 cm^{-1} die größte beobachtete Aufspaltung, obwohl der Radius des Silberion etwa so groß wie der des Kaliumion ist. Weder in der Schmelze des Kalium- noch des Natriumnitrat wird jedoch eine Aufspaltung von ν_3 beobachtet. Auch liegen die beiden Frequenzen im Mittel etwa 30 cm^{-1} unter dem normalen Wert, wieder, wie schon bei der Pulsation ν_1 besprochen, ein Zeichen für erniedrigte *N-O*-Bindekraft im Silbernitrat.

c) Die Schwingungen ν_2 und ν_4

Für die entartete Deformationsfrequenz ν_4 zeigt sich in den Schmelzen der Alkalinitrate ein stetiger leichter Abfall von Lithium- zum Kaliumnitrat. Der Oberton 2 ν_2 steigt in gleicher Richtung an, wobei $NaNO_3$ und KNO_3 jedoch etwa gleiche Frequenz besitzen. Die Silbernitratschmelze zeigt für 2 ν_2 zwar wieder den niedrigsten beobachteten Wert, jedoch liegt ν_4 wie in der $LiNO_3$-Schmelze bei 724 cm^{-1}, somit recht hoch. Hier hat also Silbernitrat den höchsten Frequenzwert. Da ν_3 in der Schmelze des Silber- und Lithiumnitrats aufgespalten ist, sollte man auch für ν_4, der entarteten Deformationsschwingung, Aufspaltung erwarten. Von verschiedener Seite wird teils durch Rechnung[19] teils durch Studien an Kristallen[20] darauf hingewiesen, daß Deformationsfrequenzen viel weniger empfindlich auf Symmetriestörung reagieren als Valenzfrequenzen, so daß die Aufspaltung zu gering ist, um beobachtet zu werden. Die für die Symmetrie D_{3h} verbotene Schwingung ν_2 wird nur in der Silbernitratschmelze beobachtet. Wie der Frequenzunterschied der beiden sich aus ν_3 ableitenden Schwingungen zeigt, ist hier die Symmetriestörung am größten. Die Intensität der RAMAN-Linie ν_2 liegt an der Grenze der Nachweisbarkeit.

d) Konstitution der Nitratschmelzen

Das vorliegende experimentelle Material zeigt, daß Natrium- und Kaliumnitratschmelzen reine Ionenschmelzen sind. In der Lithium-

[19] BAUER und MAGAT, J. Physique **9** (1938) 319.

[20] L. COUTURE, Ann. Physique **2** (1947) 94.

nitratschmelze ist die Symmetrie des Nitration, wie aus der Aufspaltung von ν_3 ersichtlich, gestört, jedoch zeigt die Lage der Pulsationsfrequenz ν_1 im Verhältnis zum freien Volumen der Schmelze (Abb. 2), daß die *NO*-Bindekraft im Nitration keine Absonderheiten gegenüber den anderen Alkalinitraten zeigt. Letzteres ist jedoch mit einem nichtdissoziierten $LiNO_3$ oder einem Komplex nicht zu vereinbaren. Beides müßte die Elektronenverteilung im Nitration empfindlich stören, in dem die vierte Bindung am Stickstoff nicht mehr zu einer $1^1/_3$-Bindung auf die drei Valenzen am Stickstoff gleichmäßig verteilt wird. Ein an zwei verschiedene Atome gebundenes Sauerstoffatom ist nicht resonanzfähig. Für eine geschwächte *NO*-Bindung im Nitration ist die niedrigste Valenzfrequenz ν_1 charakteristisch. Bei einer Resonanzstörung sollte ν_1 erniedrigt werden, was im Falle der Lithiumnitratschmelze verglichen an der Packungsdichte nicht beobachtet wird. Als Beleg für ein Nitration mit Resonanzstörung kann die wasserfreie Salpetersäure[21] gelten. HNO_3 hat zwischen Stickstoff und dem Hydroxylsauerstoff eine Einfachbindung und zwei Bindungen mit dem Bindungsgrad 1,5 zwischen Stickstoff und den Sauerstoffen der Nitrogruppe. Die der Schwingung ν_1 im Nitration entsprechende Frequenz, die charakteristisch für die Einfachbindung ist, liegt in der Salpetersäure bei 925 cm^{-1}. Die der Schwingung ν_3 in *E* des Nitration entsprechenden symmetrischen und asymmetrischen Valenzfrequenzen liegen bei 1296 bzw. 1675 cm^{-1}. Beide Frequenzen liegen im Mittel höher als ν_3 im Nitration. Dies entspricht der Vorstellung, daß der Bindungsgrad in der Nitrogruppe und somit auch die Bindekraft größer als im Nitration ist. Während im Nitration ν_1 bei weitem die intensivste Linie im RAMAN-Spektrum ist, ist dies in der Salpetersäure die symmetrische Valenzfrequenz der Nitrogruppe 1296 cm^{-1}. Bei einer Resonanzstörung in den Nitratschmelzen sollte daher auch eine Verschiebung der Intensität in dieser Richtung zu beobachten sein, was nicht der Fall ist. Das Intensitätsverhältnis von ν_3 und ν_1 ist völlig konstant. Dies ist leicht daran zu erkennen, daß ν_3 immer etwa die gleiche Intensität hat wie die von *Hg f* (4348 Å) angeregte Linie ν_1.

Im Silbernitrat ist zwar ν_1 erniedrigt, jedoch liegen die sich aus ν_3 ableitenden Schwingungen im Gegensatz zur Salpetersäure im Mittel unter dem Wert für ν_3 im ungestörten Nitration. Dies und die Intensitäten der Linien zeigen, daß eine Resonanzstörung im Nitration auch für Silbernitratschmelzen nicht vorliegt.

[21] C. K. INGOLD und D. J. MILLEN, J. chem. Soc. [London] 111 (1950) 2612.

Um weitere Aufschlüsse über den Zustand des Nitration in der Silbernitratschmelze zu erhalten, wurde ein äquimolares Gemisch von $AgNO_3$- und KNO_3-Schmelze spektroskopiert.

Abb. 4 zeigt die Photometerkurve des RAMAN-Spektrums von $AgNO_3/KNO_3$ (1 : 1). Obwohl die Aufnahme viermal länger belichtet

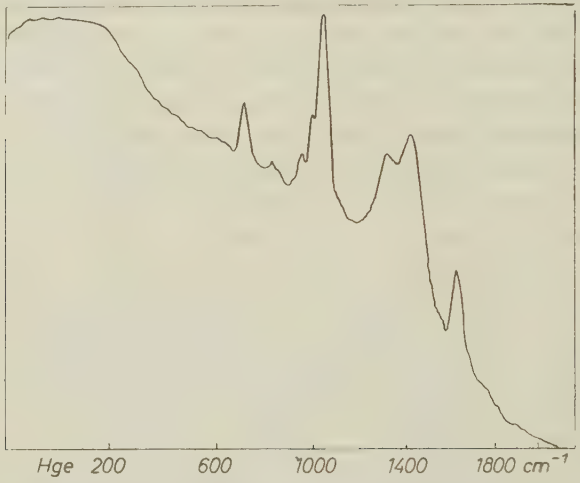


Abb. 4. RAMAN-Aufnahme Silber-Kaliumnitratschmelze (1 : 1) 170 °C 12 Std. belichtet (Scientia $\sim \frac{28}{10}$ °Din)

wurde wie die in Abb. 2 gezeigte Silbernitrataufnahme, ist die Zahl der Frequenzen die gleiche. Intensitätsverschiebungen sind nicht zu beobachten. In Tab. 5 ist das Spektrum des Gemisches den Spektren der reinen Komponenten gegenübergestellt.

Tabelle 5

	ν_4	ν_2	ν_1	ν_3	$2\,\nu_2$
$AgNO_3$	724	803	1035	1277 1425	1604
$AgNO_3 + KNO_3$	720	817	1043	1312 1425	1633
KNO_3	715	—	1048	1382	1660

Die Frequenzen ν_4, ν_1 und $2\,\nu_2$ liegen im Schmelzgemisch etwa in der Mitte zwischen den reinen Komponenten. Auch die Aufspaltung von ν_3 ist gegenüber $AgNO_3$ geringer geworden. Wie im Silbernitrat wird auch im Gemisch das Verbot von ν_2 aufgehoben[22]. Dieser Befund in Gemischen von Alkalinitraten im Silbernitrat zeigt auch, daß in

[22] Auch im System $LiNO_3/AgNO_3$ liegt die Pulsation in der Mitte zwischen den Frequenzen der reinen Komponenten bei 1047 cm^{-1}

den Schmelzen keine definierten Komplexe vorliegen, da sonst der kontinuierliche Übergang von Kaliumnitrat- zum Silbernitratspektrum in der Frequenzlage aller Frequenzen und in der Aufspaltung von ν_3 nicht zu erklären wäre. Auch liegen im Gemisch nicht Nitrate in zwei verschiedenen Zuständen vor, da die Frequenz $2\,\nu_2$ sowohl im $AgNO_3$ wie im KNO_3 scharf und um 60 cm^{-1} unterschieden ist. Das Auftreten von zwei Linien könnte daher im System $KNO_3/AgNO_3$ nicht übersehen werden. Damit ist gezeigt, daß auch in der Silbernitratschmelze ausschließlich Ionen vorliegen.

Die Diskussion hat bisher gezeigt, daß in Kalium-, Natrium-, Lithium- und Silbernitratschmelzen freie Nitrationen vorliegen. Man muß daher annehmen, daß die Umgebung eines Nitration im statistischen Mittel bei allen Schmelzen die gleiche ist. Wegen der thermischen Energie ist mit Sicherheit anzunehmen, daß die umgebenden Ionen nicht symmetrisch zum Symmetriezentrum des Nitration angeordnet sind. Es ist nun zu klären, warum ν_3 im Lithium- und Silbernitrat verdoppelt, im Natrium- und Kaliumnitrat nicht aufgespalten zu beobachten ist. Der Unterschied liegt wieder in der Packungsdichte. Diese ist im Lithium- und Silbernitrat mit einem freien Volumen von 26,7 und 26,6 cm^3/Mol kleiner als im $NaNO_3$ ($V_f = 31{,}1$ cm^3/Mol) und KNO_3 ($V_f = 37$ cm^3/Mol).

Bei großer Packungsdichte, d. h. bei kleinem mittlerem Abstand der Ionen, macht sich die Asymmetrie der Umgebung durch Aufspaltung von ν_3 bemerkbar, wahrscheinlich infolge einer gehemmten Rotation des Nitration bei großer Packungsdichte der Schmelze. Daß die Packungsdichte auf den Rotationszustand Einfluß hat, erkennt man an den Alkalinitratkristallen. Die weiträumigen Kristalle von $NaNO_3$ und KNO_3 erleiden schon vor dem Schmelzpunkt Rotationsumwandlungen[23, 24]. Das dicht gepackte Lithiumnitrat zeigt vor dem Schmelzpunkt keine Rotationsumwandlung. Die Aufspaltung von ν_3 wird in der Schmelze beobachtet bei einem freien Volumen, das kleiner ist als 33 cm^3/Mol, dem Wert des $NaNO_3$. Damit ist die Lage der Pulsationsfrequenz ν_1 und die Aufspaltung von ν_3 in Alkalinitraten allein durch die Packungsdichte bestimmt. Eine merkbare Änderung der Bindekraft ist nicht zu beobachten.

[23] F. C. Kracek, T. F. W. Barth und C. J. Ksanda, Physic. Rev. (2) **40** (1932) 1034.

[24] F. C. Kracek, E. Posnjak und S. B. Hendricks, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 1183, 2609, 3339.

Auch in Silbernitratschmelzen ist die Aufspaltung von ν_3 durch die große Packungsdichte bestimmt. Für die Frequenzhöhe der Pulsationsfrequenz ν_1 in der Silbernitratschmelze ist nicht allein die Packungsdichte verantwortlich, da die Frequenz 30 cm^{-1} unter dem Wert liegt, der nach der Packungsdichte zu erwarten ist (Abb. 2). Der Packungsdichte entgegen wirkt ein zweiter Einfluß, der mit O. Theimer[2] als „Lockerungseffekt" bezeichnet werden soll. Er stellt eine echte, durch das Silberion bewirkte Erniedrigung der *N-O*-Bindekraft im Nitration dar. Nicht nur ν_1, sondern auch das Mittel der beiden sich aus ν_3 ableitenden Frequenzen liegt um 30 bis 40 cm^{-1} unter dem Wert der Alkalinitratschmelzen. Der Lockerungseffekt ist nicht gerichtet, sondern stellt eine dem Silberion eigentümliche Verbandseigenschaft dar. Wie die Spektren in den Systemen $KNO_3/AgNO_3$ und $LiNO_3/AgNO_3$ gezeigt haben, ist er der Silberionenkonzentration proportional.

Wie aus elektrostatischen Gründen zu erwarten, ist für die Alkalinitrate das freie Volumen V_f um so größer, je größer der Ionenradius des Kations ist. Mit einem Ionenradius für das Silberion von 1,28 Å sollte man für $AgNO_3$-Schmelze wie für KNO_3-Schmelze, der Ionenradius des Kaliumion ist 1,33 Å, ein freies Volumen von etwa 37 cm erwarten. Tatsächlich liegt das freie Volumen der $AgNO_3$-Schmelze jedoch 10 cm^3 unter diesem Wert. Diese abnorme Packungsdichte ist im Zusammenhang mit dem Lockerungseffekt zu verstehen. Durch den Lockerungseffekt wird das Abstoßungspotential zwischen Silber- und Nitration erniedrigt, woraus eine Verkürzung des Abstandes folgt. Somit ist der Lockerungseffekt über die Packungsdichte auch Ursache der Aufspaltung von ν_3 in der Silbernitratschmelze.

Zusammenfassend stellen die Schmelzen der untersuchten Nitrate Ionenschmelzen dar. In den Alkalinitraten wird die Lage der Pulsation ν_1 und die Aufspaltung von ν_3 durch die Packungsdichte der Schmelze bestimmt. Im Silbernitrat wird zusätzlich eine Lockerung der *N-O*-Bindekraft beobachtet. Eine Resonanzstörung im Nitration durch eine zusätzliche homöopolare Bindung, wie sie in der Salpetersäure vorliegt, wird in den bisher untersuchten Nitraten nicht beobachtet.

e) Vergleich der Raman-Spektren konzentrierter Lösungen und Schmelzen der Nitrate

Interessant ist ein Vergleich verschieden konzentrierter wäßriger Lösungen von Lithiumnitrat mit der entsprechenden Salzschmelze.

n Tab. 6 sind die RAMAN-Spektren von Lithiumnitrat-Lösungen den pektren der Schmelze und des Kristalls gegenübergestellt.

Tabelle 6

	ν_4	ν_1	ν_3
$n\ LiNO_3$[3]	718	1047	1392
$3{,}2\ n\ LiNO_3$[3]	721	1050	1362 1438
$n\ LiNO_3$[3]	720	1051	1357 1422
$NO_3 \cdot 3\ H_2O$[3]	722	1055	1370 1440
chmelze)			
NO_3-Schmelze	724	1060	1366 1476
NO_3-Kristall[3]	728	1086	1391

Die 1 n-$LiNO_3$-Lösung zeigt das normale Spektrum einer verdünnten itrat-Lösung. Die 3,2 n-Lösung zeigt jedoch schon eine Aufspaltung on ν_3, die sofort etwa die Größe zeigt, wie sie auch in der Schmelze eobachtet wird. Es wird also schon hier eine Symmetriestörung des itration beobachtet, die derjenigen der Schmelze vergleichbar ist. lan darf wohl annehmen, daß in der Hydrathülle des Lithiumion ei 3,2 normaler Lösung schon recht häufig ein Wassermolekül durch in NO_3-Ion ersetzt worden ist. Damit ist eine Asymmetrie der Nachbarschaft des NO_3-Ion gegeben.

Der Austausch von Wassermolekülen gegen Nitrationen in der lydrathülle des Lithiumion stellt ein Gleichgewicht dar. Je größer ie $LiNO_3$-Konzentration in der Lösung, um so größer ist der Anteil der n der Hydrathülle festgehaltenen Nitrationen. Mit steigender Konentration bleibt die Aufspaltung von ν_3 innerhalb der Versuchsfehler onstant. Die Schmelze zeigt etwas größere Aufspaltung von ν_3 als ie Lösung. Im Kristall wird wegen der hohen Symmetrie des Kristalls ie Aufspaltung aufgehoben. Da das Nitration im Kristall ein Symmeiezentrum besetzt, heben sich die elektrischen Felder der Nachbarnen auf, so daß der Frequenzwert für ν_3 genau dem der verdünnten äßrigen Lösung entspricht.

Mit steigender Konzentration nimmt ν_1 an Frequenzhöhe zu und rreicht im Kristall ein Maximum. Der Wert der Schmelze ordnet ch zwanglos ein. Der Anstieg von ν_1 in wäßriger Lösung ist als Folge er Zunahmen der Packungsdichte der Lösung mit steigender Salzonzentration zu deuten. In einer Lösung zeigt das Lösungsmittel urchweg ein Verhalten, als ob es sich unter einem erhöhten Druck

befände, der nach Tamman[25] als Koenzidenzdruck bezeichnet wird. Durch ihn wird die Packungsdichte der Lösung erhöht. Auch in verdünnter Lösung von Silbernitrat liegt die Pulsationsfrequenz bei 1047 cm^{-1}. Sie fällt jedoch mit steigender Konzentration im Gegensatz zum $LiNO_3$ ab und erreicht in 7-normaler Lösung den Wert 1044 cm^{-1} [26]. Es zeigt also auch hier das Silberion einen Einfluß auf das Nitration, der in Konkurrenz zur Packungsdichte steht.

Da in verdünnter Lösung die Pulsationsfrequenz des Nitration den Grenzwert von 1047 cm^{-1} hat, wie es für Salzschmelzen mit großem freiem Volumen beobachtet wird, darf man annehmen, daß die umgebenden Wassermoleküle in der Lösung auf das Nitration ohne Einfluß sind.

f) Thermodynamik

Die Raman-Spektren der Alkalinitrate in der Schmelze haben gezeigt, daß die Schmelze wie die Kristalle aus Ionen aufgebaut sind. Im Silbernitrat hat das Nitration einen von den Alkalinitraten verschiedenen Zustand. Dieser Unterschied besteht jedoch nicht nur in der Schmelze, sondern auch im Kristall, da sowohl in der Schmelze wie im Kristall die Pulsationsfrequenz unter dem Wert liegt, der nach der Packungsdichte zu erwarten ist (Abb. 3). Die Sonderstellung des Silbernitratkristall zeigt sich auch darin, daß er nicht die Anordnung zeigt, die nach dem Ionenradius des Silberion zu erwarten ist. Letzterer liegt zwischen dem Wert des Kalium- und Natriumion, wonach ein Calzit- oder Arragonitgitter im Kristall vorliegen sollte. Silbernitrat hat aber ein weit komplizierteres Gitter[27], dessen Struktur noch nicht aufgeklärt ist. Da in den Alkalinitraten und im Silbernitrat der Zustand der Ionen im Schmelzpunkt sich nicht ändert, sollte der Schmelzvorgang aller Nitrate thermodynamisch durchaus vergleichbar sein.

In Tab. 7,1 und 7,2 sind Erstarrungspunkte T_e (°K und Schmelzenthalpien ΔJ_e (kcal) der Nitrate zusammengestellt. Aus ihnen berechnet sich die Schmelzentropie ΔS_e (cl) (Tab. 7,3) nach

$$\Delta S_e = \frac{\Delta J_e}{T_e}. \qquad (1)$$

[25] G. Tamman, Über die Beziehung zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen, Hamburg und Leipzig 1907.

[26] O. Theimer, Acta physika austria **1** (1947) 384.

[27] W. H. Zachariasen, Skifter Oslo Nr. **4** (1928), Strukturbericht **2**, 385.

ΔS_e ist ein Maß für die Änderung des Ordnungszustandes vom Kristall zur Schmelze am Schmelzpunkt. Denken wir sie uns zusammengesetzt aus drei voneinander unabhängigen Anteilen

$$\Delta S_e = \Delta S_{eo} + \Delta S_{e\Delta V} + \Delta S_{er} \tag{2}$$

ΔS_{eo} bedeutet die Entropieänderung, die dadurch hervorgerufen wird, daß bei konstantem Volumen der Kristall in die Schmelze überführt wird. Die hierzu verbrauchte Energie ist:

$$J_{eo} = T_e \cdot \Delta S_{eo} \tag{3}$$

$\Delta S_{e\Delta V}$ sei die Entropieänderung durch die Volumenzunahme am Schmelzpunkt. Die geleistete Volumenarbeit sei

$$\Delta J_{e\Delta V} = T_e \cdot \Delta S_{e\Delta V}$$

Ändert sich der Rotationszustand des Nitration am Schmelzpunkt, so sei die Entropieänderung hierfür ΔS_{er}. Die aufzubringende Energie sei

$$\Delta J_{er} = T_e \cdot \Delta S_{er} \tag{4}$$

Nach der Theorie von LENNARD-JONES und DEVONSHIRE[37, 30] ist die Schmelzentropie einatomiger Kristalle bei sonst gleicher Anordnung der Partikel in Kristall und Flüssigkeit

$$\Delta S_e = R \text{ (Gaskonstante)}.$$

Verwenden wir diesen Wert für den Schmelzentropieanteil ΔS_{eo} in Nitraten, so ist zu beachten, daß ein Mol eines Salzes zwei Grammionen enthält, somit ist

$$\Delta S_{eo} = 4 \text{ cal/Mol}. \tag{5}$$

Die mit (3) und (5) erhaltenen Werte für ΔJ_{eo} sind in Tab. 7, 9 zusammengestellt.

Im Gegensatz zum Lithiumnitrat erleiden Natrium- und Kaliumnitratkristalle schon vor dem Schmelzpunkt Rotationsumwandlungen. Im Natriumnitrat beträgt die Umwandlungstemperatur $T_u = 423\,°K$. Dabei bleibt das Calzitgitter des $NaNO_3$ erhalten, woraus geschlossen wird, daß das Nitration nur um seine dreizählige Drehachse rotiert, da andernfalls ein kubisches Gitter bei der Umwandlung resultieren sollte[24]. Die Umwandlungsentropie beträgt $\Delta S_u = 1{,}3$ cal. Beim Kaliumnitrat ist $\Delta S_u = 2{,}7$ cal. Sie ist größer als im $NaNO_3$, da mit dem Einsetzen der freien Rotation des NO_3 im KNO_3 eine Gitterumwandlung verbunden ist. Das Arragonitgitter geht in das Calzitgitter mit rotierendem Nitration über[23]. Nach der Umwandlung haben KNO_3 und $NaNO_3$

Tabelle 7

	1	2	3	4*	5	6
	T_e	ΔJ_e	ΔS_e	$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)$	$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_e$	V_f
	°K	kcal/Mol	cal/Mol			cm³/Mol
$LiNO_3$	524	6,10[28, 29]	11,65	0,33[13, 17]	(0,29)**	17,3
$NaNO_3$	581	3,70[30]	6,37	0,18[14, 17]	0,11[31]	24,3
KNO_3	606	2,84[30]	4,68	0,14[14, 17]	0,035[32]	31,2
$AgNO_3$	483	2,75[33]	5,69	0,10[16, 17]	0,007[31]	22,8
$NaCl$	1073	7,40[34]	6,90	0,30[17],	(0,26)**	—
KCl	1043	6,70[34]	6,40	0,23[17],	(0,19)**	

	7	8	9	10	11	12	13
	T_u	ΔS_u	$\Delta J_{eo}=2RT_e$	ΔS_{er}	ΔJ_{er}	$\Delta J_{e\Delta V}$	$S_{e\Delta V}$
	°K	cal/Mol	kcal/Mol	cal/Mol	kcal/Mol	kcal/Mol	cal/Mol
$LiNO_3$	—	—	2,10	1,3	0,68	3,32	6,35
$NaNO_3$	423[34]	1,3[34]	2,32	0	0	1,38	2,37
KNO_3	402[35]	2,7[35,36]	2,42	0	0	0,42	0,68
$AgNO_3$	432[36]	1,3[36]	1,93	1,3	0,63	0,19	1,06
$NaCl$	–	–	4,30	0	0	3,10	2,90
KCl	–	–	4,20	0	0	2,50	2,41

*Berechnet aus der Dichte von Kristall und Schmelze.

**Eingeklammerte Werte sind aus Spalte 4 geschätzt.

somit gleiche Struktur im Kristall. Das Ausbleiben der Rotationsumwandlung beim $LiNO_3$ und die Reihenfolge der Umwandlungstemperatur von $NaNO_3$ und KNO_3 zeigen, daß die Orientierungskräfte

[28] H. M. Goodwin und H. T. Kalmus, Physiol. Rev. **28** (1909) 1.

[29] G. D. Roos, Z. anorg. allg. Chem. **94** (1916) 356.

[30] A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, Band II, 2, Leipzig 1948.

[31] W. J. Davis, S. E. Rogers und A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **220** (1953) 14.

[32] Errechnet durch Extrapolation der Dichte der Hochtemperaturmodifikation des KNO_3. E. Cohen, H. L. Bredee, Z. physik. Chem., Abt. A **140** (1929) 391.

[33] A. Magnus und F. Oppenheimer, Z. anorg. allg. Chem. **168** (1928) 305.

[34] O. Kubaschewski und E. L. Evans, Metallurgical Thermochemistry. London, Butterworth-Springer LTD 1951.

[35] F. C. Kracek, J. phys. Chem. **34** (1930) 242.

[36] P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **51** (1915/16) 603.

[37] J. Lennard-Jones und A. Devonshire, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **163** (1937) 53; **165** (1038) 1.

im Kristall beim $LiNO_3$ am größten sind und zum KNO_3 abfallen. In gleicher Richtung nimmt auch das freie Volumen der Kristalle ab (Tab. 7, 6), was nur zu verständlich ist, da mit steigender Packungsdichte auch die Orientierungskräfte zunehmen werden. Die Art des Umwandlungspunktes des $AgNO_3$ ist noch nicht untersucht. Es ist wegen der großen Packungsdichte des $AgNO_3$ jedoch nicht anzunehmen, daß bei der Umwandlungstemperatur 432 °K schon freie Rotation einsetzt.

Da beim $NaNO_3$ am Umwandlungspunkt nur Rotationsumwandlung erfolgt, kann der Wert für die Umwandlungsentropie ΔS_u als etwa gleich groß wie der Rotationsanteil der Schmelzentropie ΔS_{er} angenommen werden

$$\Delta S_{u\,(NaNO_3)} = \Delta S_{er} = 1{,}3 \text{ cl/Mol.} \tag{6}$$

Dabei wird allerdings die Annahme gemacht, daß auch in der Schmelze Rotation nur um die ausgezeichnete Achse des Nitrations erfolgt. Ob diese Rotation frei oder gehemmt ist, sei dahingestellt. Die Rotationsentropie wird bei gehemmter oder freier Rotation sich nicht wesentlich unterscheiden. Mit (4) und (6) erhält man ΔJ_{er} (Tab. 7, 11).

Nachdem die Anteile der Schmelzenthalpie ΔJ_{eo} und ΔJ_{er} abgeschätzt worden sind, ergibt sich $\Delta J_{e\Delta V}$ die Enthalpiezunahme durch den Volumensprung am Schmelzpunkt zu:

$$\Delta J_{e\Delta V} = \Delta J_e - \Delta J_{eo} - \Delta J_{er}. \tag{7}$$

Mit $\Delta J_{er} = 0$ für KNO_3 und $NaNO_3$ ergeben sich für $\Delta J_{e\Delta V}$ die in Tab. 7,13 zusammengestellten Werte.

Die Molvolumenänderungen der Nitrate vom Kristall bei Zimmertemperatur zur Schmelze am Schmelzpunkt $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)$ sind in Tab. 7, 4 zusammengestellt. Aus den bekannten Ausdehnungskoeffizienten von $NaNO_3$, KNO_3 und $AgNO_3$ Kristallen läßt sich der Volumensprung am Schmelzpunkt $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_e$ errechnen (Tab. 7, 5). Durch Vergleich der Reihen $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)$ und $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_e$ in Tab. 7 wird der Wert für den Volumensprung $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_e$ des $LiNO_3$ zu 0,27 geschätzt. In Abb. 5 ist der aus (7) berechnete Anteil der Schmelzwärme $\Delta J_{e\Delta V}$ für die Volumenzunahme am Schmelzpunkt gegen $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_e$ aufgetragen.

Die Abhängigkeit dieser beiden Größen voneinander ist unverkennbar. Wie erwartet, läuft die Kurve durch den Koordinatenursprung.

da für $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_e = 0$ auch $\Delta J_{e\Delta V} = 0$ werden muß, wenn außer $\Delta J_{e\Delta V}$ kein weiterer Anteil einer Schmelzenthalpie in diesen Werten enthalten ist.

In Übereinstimmung mit den Aussagen der RAMAN-Spektren zeigen die thermodynamischen Betrachtungen, daß der Zustand der Nitrate im Kristall und in der Schmelze der gleiche ist. Verglichen an der Pakkungsdichte bzw. am freien Volumen sind ΔJ_e und $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_e$ beim Silber-

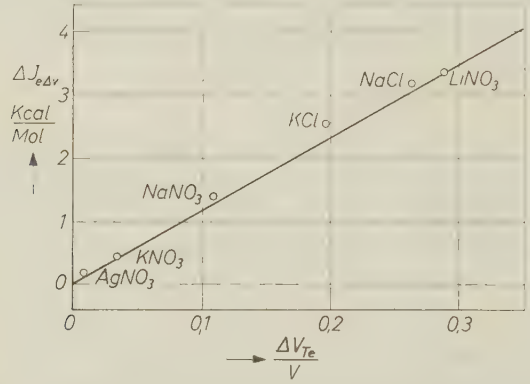


Abb. 5. Die Volumenarbeit $\Delta J_{e\Delta V}$ ist gegen die Volumenzunahme am Schmelzpunkt aufgetragen

nitrat verglichen mit den Alkalinitraten viel zu klein. Das zeigt, wie es auch bei den RAMAN-Spektren diskutiert wurde, daß das Nitration im $AgNO_3$ in einem von den Alkalinitraten verschiedenen Zustand vorliegt. Durch den Lockerungseffekt sind die elektrostatischen Kräfte im Silbernitratkristall und in der Schmelze, verglichen an Alkalinitraten, abnorm klein.

Überraschend an Abb. 5 ist, daß die Punkte fast genau auf einer Geraden liegen. Das bedeutet, daß

$$\frac{\Delta J_{e\Delta V} \cdot V_e}{\Delta V_e} = \text{const.} \tag{8}$$

ist. Da für die Phasenumwandlung Gleichheit des inneren Druckes der Schmelze und des Kristalls Bedingung ist, gilt für die Ausdehnungsarbeit

$$\Delta J_{e\Delta V} = p_e \cdot \Delta V_e \tag{9}$$

(p_e = innerer Druck am Schmelzpunkt).

Aus (8) und (9) folgt

$$p_e \cdot V_e = \text{const}, \tag{10}$$

was bedeutet, daß für alle Nitrate am Schmelzpunkt der innere Druck umgekehrt proportional dem Molvolumen des Kristalls am Schmelzpunkt ist.

Bemerkenswerterweise passen sich die Ausdehnungsarbeiten für *NaCl* und *KCl* gut der Geraden an, die für die Nitrate gefunden wurden (Abb. 5). Auch das RAMAN-Spektrum von *LiCl* und *KCl* gab trotz günstigster Versuchsbedingungen keine Anhaltspunkte für Assoziationskomplexe in der Schmelze. Es darf daher angenommen werden, daß auch in den Alkalichloriden reine Ionenschmelzen vorliegen. Für die Schmelzwärme der untersuchten Nitrate und für *NaCl* und *KCl* gilt die Formel

$$\Delta J_e = 2\,RT_e + k\,\frac{\Delta V_e}{V_e} + \Delta S_{er} \cdot T_e. \tag{11}$$ [38]

k hat den Wert von 11,5 kcal. Diese Uniformität der Gleichung wird wahrscheinlich nur für 1,1-wertige Salze gelten, soweit in der Schmelze und im Kristall die Ionen im gleichen Zustand vorliegen. Weiter wird sie nur gelten, wenn der Ionenradius von Kation und Anion nicht sehr verschieden ist. Schließlich wird k nur für etwa gleich große Anionen denselben Wert haben. Der große Unterschied in den Schmelzpunkten der Chloride und Nitrate ist nicht durch Eigenschaften der Schmelze bedingt. Vielmehr sind die Gründe in den Eigenschaften der Kristalle zu suchen. Will man Leitfähigkeiten und Viskositäten von Ionenschmelzen vergleichen, so ist die Schmelztemperatur dazu ungeeignet. Es erscheint ratsam, diese Eigenschaften bei gleicher Temperatur der Salzschmelzen miteinander in Beziehung zu setzen und auch hier die Packungsdichte der Schmelzen zu berücksichtigen.

g) Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren

In einer Reihe von Arbeiten wird über RAMAN-Spektren von Nitratschmelzen berichtet. Oft wird jedoch nur die Pulsationsfrequenz beobachtet. In der Frequenzlage stimmt die intensive Linie im Mittel gut mit den eigenen Messungen überein (Tab. 8).

Die Beobachtungen von THATTE und GANESAN stehen besonders in den schwachen Frequenzen ν_3 und ν_4 mit den eigenen Messungen

[38] Für *LiCl* ist nach (11) eine Schmelzwärme von ~ 6,5 kcal zu erwarten.

Tabelle 8

	$LiNO_3$	$NaNO_3$	KNO_3		
	ν_1	ν_1	ν_1	ν_4	ν_3
Grassmann[39]	1062		1047	713	
Kanaka Rayn[40]		1054	1046		
Ramankrischnan Rao[41]		1053			
Thatte und Ganesan[6]			1052	721	1343
diese Arbeit	1061	1053	1048	715	1382

nicht in Übereinstimmung. Der Oberton $2\,\nu_2$ wird nicht beobachtet.

Für die theoretische Deutung der Kationabhängigkeit von ν_1 in Kristallen liegt eine Arbeit von Theimer[2] vor. Er deutet die Verschiebungen der Frequenz für alle Nitrate durch das Zusammenwirken von drei Effekten

1. Anharmonizitätseffekt
2. Lockerungseffekt und
3. Kopplungsverstimmung.

Vorliegende Arbeit deutet die Verschiebungen von ν_1 nur durch die Packungsdichte, mit Ausnahme von $AgNO_3$, wo der von Theimer vorgeschlagene Lockerungseffekt hinzukommt.

4. Präparativer Teil

Zur Aufnahme wurden reinste Handelspräparate verwendet. Diese wurden zweimal aus Wasser umkristallisiert, vorgeschmolzen, wieder gelöst und durch eine Glasfritte gesaugt. Diese Lauge wurde im Trockenschrank eingeengt, wobei das Gefäß in einem großen Becherglas mit Uhrglas stand. Nur so war es möglich, staubfreie Salze zu erhalten, die bei Belichtungen der Schmelzen von 12 Std auf Gaevertsplatten ($\sim \frac{28}{10}$ °Din) kaum Untergrund zeigten.

Die Raman-Aufnahmen der Salzschmelzen wurden in einer Anordnung beobachtet, die den besonderen Anforderungen angepaßt ist und sich bisher gut bewährt hat[1]. Zur Aufnahme der Schmelze in der Lampe diente ein Quarztiegel. Als Lichtfallen wurden zwei kleine Blauglasscherben oder Siliciumcarbidkristalle verwandt, die mit einer

[39] P. Grassmann, Z. Physik. 77 (1932) 616.
[40] H. Kanaka Raju, Proc. Indiana Acad. Sci. 22 A (1945) 150.
[41] J. Ramakrishnan Rao, Z. Physik 90 (1934) 650.

Quarzfeder am Boden des Tiegels gehalten wurden. Silbernitrat wurde durch ein Blaufilter gegen Zersetzung durch das ultraviolette Licht der Lampe geschützt. Die Temperatur der Schmelzen lag nur wenige Grade über dem Schmelzpunkt. Eine Temperatursteigerung von 100 °C hat auf die Schmelzen keinen Einfluß. Beim Silbernitrat verbietet sich eine Temperatursteigerung wegen eintretender Zersetzung. Lithium- und Kaliumchloridschmelzen wurden im Platintiegel in einer Stickstoffatmosphäre aufgenommen. Als Lichtfalle dienten Siliciumcarbidkristalle.

Herrn Prof. J. GOUBEAU danke ich für wertvolle Ratschläge und großzügige Unterstützung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie, sowie den Freunden der Technischen Hochschule danke ich für die Bereitstellung der Mittel und Geräte.

Stuttgart, Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 10, S. 24—44 (1957)

Beitrag zur Thermodynamik der Grenzflächenaktivität

Von

J. Stauff

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 28. 7. 1956)

Zusammenfassung

Die Änderung der partiellen molaren freien Enthalpie $\Delta\mu_\omega$ bei der Anreicherung grenzflächenaktiver Substanzen an der Grenzfläche Lösung/Luft läßt sich für ideale monomolekulare Grenzflächenfilme statistisch-thermodynamisch ableiten; für die Grenzflächenspannungserniedrigung ergibt sich daraus die bekannte v. Szyszkowskische Gleichung, deren Gültigkeitsbereich hierdurch für ideale Zustände festgelegt werden kann. Für nichtideales Verhalten der Grenzschicht wird nach Einführung von Aktivitätskoeffizienten für Lösungsmittel und angereicherte Substanz in der Grenzschicht eine allgemein gültige, der v. Szyszkowskischen Gleichung entsprechende Beziehung abgeleitet. Da über die Aktivitätskoeffizienten zunächst nichts bekannt ist, werden diese nach dem Vorbild der regulären Lösung errechnet. Daraus ergibt sich eine Beziehung, die der Gleichung von Frumkin analog ist, jedoch die Möglichkeit bietet, $\Delta\mu_\omega$ und auch die partielle molare freie Enthalpie der Expansion bzw. Kondensation der in der Grenzschicht angereicherten Moleküle zu ermitteln.

Auswertungen von aus der Literatur bekannten Messungen der Grenzflächenspannung wäßriger Lösungen von aliphatischen Alkoholen und Fettsäuren zeigten, daß die Meßergebnisse mit der Theorie der „regulären" Grenzschicht gut übereinstimmen. Mit Hilfe der Theorie lassen sich Werte für $\Delta\mu_\omega$ sowohl für den Grenzflächenfilm in dichtester Packung als auch in unendlicher Verdünnung (Expansion) berechnen. Der Vergleich beider Werte zeigt, daß die Attraktion der Paraffinketten nur einen Bruchteil der freien Enthalpie beträgt, die beim Übergang der gelösten Moleküle in die Grenzfläche frei wird. Hierdurch wird die Auffassung bestätigt, daß die Grenzflächenaktivität derartiger Verbindungen auf dem Bestreben der Wassermoleküle beruht, die gelösten Moleküle aus der Lösung herauszudrängen.

1. Einleitung

In einer früheren Arbeit[1] wurde versucht, die Frage nach der Ursache der Grenzflächenaktivität organischer, insbesondere aliphatischer Verbindungen in wäßrigen Lösungen durch Vergleich von Grenz-

[1] J. Stauff, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59 (1955) 245.

ächenaktivität und Assoziationsvermögen zu beantworten. Dabei onnte es wahrscheinlich gemacht werden, daß die treibenden Kräfte ür beide Effekte in dem Wiedervereinigungsbestreben der durch die rganischen Moleküle verdrängten Wassermoleküle zu suchen ist, da ie freien Enthalpien der Assoziation und der Adsorption an der Grenzäche etwa gleich sind. Nun sind diese Schlußfolgerungen aus der eutung von Meßergebnissen von *Na*-Alkylsulfatlösungen gezogen orden, die aber wegen ihrer nicht exakt bekannten Elektrolytichgewichte etwas unsicher sind. Eine genaue Beantwortung der age nach der Größe der freien Enthalpie ΔG, die beim Übergang nes Moleküls aus der Lösung in die Grenzfläche auftritt, sollte auch rch eine Interpretation der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzchenspannung nicht ionisierter grenzflächenaktiver Substanzen wie rmaler aliphatischer Alkohole oder Fettsäuren möglich sein. Wenn gelingt, ΔG für eine unendlich verdünnte Grenzschichtkonzenation zu bestimmen, gelangt man zu dem Wert für den idealen Zuand, in welchem zwischen den in der Grenzschicht angereicherten olekülen *keine* Wechselwirkungen auftreten; diese Größe wäre ergetisch für die Anreicherung verantwortlich. Wenn es weiter gegt, ΔG für den Zustand der dichtesten Packung des Grenzschichtms — der dreidimensional gesehen, einem reinen Stoff entsprechen ürde — zu ermitteln, so hätte man die Größe, in welcher auch noch e Wechselwirkungen zwischen den angereicherten Molekülen stecken, rausgesetzt, daß überhaupt welche auftreten. Die Differenz beider rößen ergäbe dann den Betrag der freien Enthalpie, der *allein* von n Wechselwirkungen herrührt. Der Vergleich aller dieser Größen ntereinander sollte es dann erlauben, die eingangs gestellte Frage zu eantworten.

Die in der zitierten Arbeit[2] verwendete Bestimmungsmethode der eien Enthalpie ist nicht sehr genau, da sie die Neigungen der Grenzächenspannungs-Konzentrationskurven verwendet. Vor allem vergt sie bei hohen Konzentrationen, wo die Sättigung der Grenzschicht hon fast erreicht wird. Von Ward und Tordai[3] wird eine Methode gegeben, die die Grenzneigung der σ-c-Kurve (σ = Grenzflächenannung, c = Konzentration) für $c \to 0$ und die geschätzte Dicke der renzschicht benutzt, diese würde aber Werte für sehr kleine Grenzhichtkonzentrationen ergeben und das Problem nur zum Teil lösen.

[2] J. Stauff, loc. cit.

[3] A. F. H. Ward und L. Tordai, Trans. Faraday Soc. 42 (1946) 408.

Mit der „empirischen" Formel von v. Szyszkowski[4] lassen sich in bestimmten Fällen die $\sigma - \log c$-Kurven beschreiben; in Fällen, wo diese versagt, hat die verbesserte Form von Frumkin[5] zum Erfolg geführt. Obwohl der Zusammenhang der Formel von v. Szyszkowski mit der Langmuirschen Adsorptionsgleichung, aus der sie durch Integration unter Verwendung der Gibbsschen Formel für die Neigung der σ-c-Kurve hervorgeht, schon lange bekannt ist und auch die thermodynamische Bedeutung der in ihr auftretenden Konstanten erörtert worden sind[6], ist doch noch niemals eine eingehende Diskussion ihres theoretisch überhaupt möglichen Geltungsbereichs durchgeführt worden. Das gleiche gilt für die Gleichung von Frumkin. Eine solche Prüfung ist aber erforderlich, wenn man diese Gesetzmäßigkeiten zur Gewinnung energetischer Größen heranziehen will.

Im ersten theoretischen Teil dieser Arbeit soll daher versucht werden, die bekannten Gesetzmäßigkeiten thermodynamisch — mit einer statistischen Hilfe — so abzuleiten, daß sich die Zusammenhänge mit den dazugehörigen energetischen Größen *und* ihre Gültigkeitsbereiche eindeutig erkennen lassen[7].

Im zweiten Teil werden dann die abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten mit aus der Literatur bekannten Werten der Grenzflächenspannung von aliphatischen Alkoholen und Fettsäuren in Abhängigkeit von der Konzentration überprüft und die zur Diskussion des eingangs dargelegten Problems benötigten freien Enthalpien berechnet. Mit Hilfe dieser Daten ist es dann möglich, die angestrebten Aussagen zu machen.

2. Theoretischer Teil

a) Ideale Grenzschichten

Wir betrachten eine Schicht in der Grenzfläche einer Lösung, welche angereicherte gelöste Moleküle und Lösungsmittelmoleküle

[4] B. v. Szyszkowski, Z. physik. Chem. **64** (1908) 385.

[5] A. Frumkin, Z. physik. Chem **116** (1925) 466.

[6] Vgl. z. B. A. Eucken, Lehrb. d. Chem. Phys. II, 2, S. 1265ff.

[7] Es ist verwunderlich, daß die v. Szyszkowskische Gleichung für die Grenzflächenspannung im Schrifttum als *empirische* Gleichung bezeichnet wird, obwohl ein einfacher Zusammenhang mit der theoretisch zu begründenden Langmuirschen und Gibbsschen Gleichung besteht. Sie ist zwar, wie z. B. auch die Augustsche Gleichung für die Dampfdruckabhängigkeit von der Temperatur, empirisch gefunden worden, sollte aber auch theoretisch exakt sein, worauf jedoch meines Wissens noch nie hingewiesen worden ist. Dies gab Veranlassung die v. Szyszkowski-Gleichung statistisch-thermodynamisch abzuleiten.

nthält und fragen nach dem chemischen Potential $\mu_\omega = \partial G/\partial n_\omega$ der renzflächenaktiven Moleküle. Wie in der Thermodynamik idealer Mischungen können wir ein chemisches Potential des Standardzutands der angereicherten Substanz definieren, in welchem die Aktivität gleich 1 gesetzt wird, in dem sich also der Stoff in reinem Zustand befinden, aber sich so verhalten soll, als ob er gleichzeitig als unendlich erdünnte Lösung vorläge. Genauer bedeutet das, daß zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes und denen des Lösungsmittels die gleichen Wechselwirkungen auftreten wie zwischen beiden Molekülarten untereinander.

Beschränken wir uns auf Grenzschichten, die aus monomolekularen Filmen bestehen, so können wir als reinen Zustand des Films denjenigen ansehen, bei dem die Moleküle in der unter den gegebenen äußeren Bedingungen dichtesten Weise gepackt sind. In einem Volumen, das durch die Dicke der monomolekularen Schicht und der Fläche des Films begrenzt wird, befinden sich dann nur Moleküle der Filmbildenden Substanz und keine Lösungsmittelmoleküle, es liegt somit eine reine Phase vor, deren Molenbruch (und Aktivität) = 1 ist. Wegen der Ungewißheit, die die Angabe der Filmdicke mit sich bringt, ist es zweckmäßig, für die Rechnungen nicht die Molzahl pro Grenzschichtvolumen oder den daraus sich ergebenden Molenbruch zu verwenden, sondern die Molzahl pro Flächeneinheit des Films, da bei der Beschränkung auf monomolekulare Filme durch diese Angabe auch die Molzahl pro Filmvolumen eindeutig festliegt. Die Molzahl pro Quadratzentimeter des Films im Standardzustand sei Γ_{02}, sie entspricht dem Molenbruch 1 des Filmvolumens.

In einem beliebigen Zustand befinden sich in der Grenzschicht sowohl grenzflächenaktive Moleküle als auch solche des Lösungsmittels. Um das chemische Potential der angereicherten Moleküle in solchen Zuständen angeben zu können, ist es nur noch erforderlich, die Entropieänderung der Verdünnung vom Standardzustand in den beliebigen Zustand zu berechnen. Da keine Änderungen der molekularen Wechselwirkungen auftreten sollen, gilt

$$\mu_\omega = \mu_{0\omega} - T\Delta s_\omega . \tag{1}$$

Δs_ω bedeutet die partielle molare (auf die Molzahl pro Quadratzentimeter bezogene) Verdünnungsentropie der Moleküle im Grenzflächenfilm. Zur Berechnung bedient man sich am besten der statistischen Methode des Gittermodells.

Die partielle molare Verdünnungsentropie einer idealen Lösung ist

$$\Delta s_{ideal} = R d \ln g(N_1, N_2)/d N_2, \tag{2}$$

worin $g(N_1, N_2)$ den Kombinationsfaktor bedeutet. Für ihn gilt im Gittermodell

$$g(N_1, N_2) = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}. \tag{3}$$

Die Gültigkeit dieses Ausdrucks setzt voraus, daß die Molvolumen der Molekülarten 1 und 2 gleich sind, d. h. jedes Molekül besetzt jeweils einen Gitterplatz.

Ist der Flächenbedarf des Lösungsmittelmoleküls in der monomolekularen Schicht gleich dem des angereicherten Moleküls, liegen die gleichen Verhältnisse wie in der idealen Lösung vor, auch hier wird von beiden Molekülarten jeweils nur ein Gitterplatz besetzt. (Da der monomolekulare Film ein zweidimensionales Gitter darstellt, kommt es nur auf die Zahl der Kombinationen in diesem Gitter an, die Ausdehnung der Moleküle in der dritten Dimension ist dabei ohne Belang.)

Bei idealen Verhältnissen ist also die Zahl der Mole pro Quadratzentimeter der Grenzfläche bei beiden Molekülarten gleich, es muß gelten

$$\Gamma_{02} = \Gamma_{01}$$

(Γ_{01} = Mol/cm² des reinen Lösungsmittelfilms. Γ_{02} = Mol/cm² des reinen Films der angereicherten Substanz). Sind Γ_1 und Γ_2 die Mole/cm² des Lösungsmittels und der angereicherten Substanz in einem beliebigen Zustand, muß gelten

$$\Gamma_1 + \Gamma_2 = \Gamma_{01} + \Gamma_{02},$$

woraus man erhält

$$\Gamma_1 = \Gamma_{02} - \Gamma_2.$$

Der Kombinationsfaktor im zweidimensionalen Gittermodell lautet

$$g(\Gamma_1, \Gamma_2) = \frac{(\Gamma_1 + \Gamma_2)!}{\Gamma_1! \Gamma_2!} = \frac{\Gamma_{02}!}{(\Gamma_{02} - \Gamma_2)! \Gamma_2!}. \tag{4}$$

Einsetzen in Gl. (2) und Differentation unter Verwendung der STIRLINGschen Formel ergibt

$$\Delta s_\omega = R \ln \frac{\Gamma_{02} - \Gamma_2}{\Gamma_2}, \tag{5}$$

wonach man für Gl. (1) erhält:

$$\mu_{\omega 2} = \mu_{\omega 02} - R T \ln \frac{\Gamma_{02} - \Gamma_2}{\Gamma_2}. \tag{6}$$

Dies ist der gesuchte Ausdruck für das chemische Potential der angereicherten Substanz in einem monomolekularen Film und gilt, wie sich aus der Ableitung ergibt, nur für den *idealen* Fall, wo also der Platzbedarf in der Grenz*fläche* beider Molekülarten gleich ist und die gegenseitigen Wechselwirkungen keine Unterschiede aufweisen[8].

Das chemische Potential einer (idealen) Lösung (x = Molenbruch der gelösten Substanz) ist

$$\mu_2 = \mu_{02} + RT \ln x. \tag{7}$$

Im Gleichgewicht zwischen Grenzschicht und Lösung ist $\mu_\omega = \mu_1$, so daß nach Gleichsetzung der Gl. (6) und (7) resultiert

$$\Delta\mu_\omega \equiv \mu_{\omega 02} - \mu_{02} = RT \ln \left(\frac{\Gamma_{02}}{\Gamma_2} - 1 \right) x. \tag{8}$$

Bezeichnen wir die linke Seite der Gl. (8) mit $\Delta\mu_\omega$, so erhalten wir nach Umformung und Entlogarithmieren

$$\Gamma_2 = \frac{\Gamma_{02}\, x}{x + \exp\left(\Delta\mu_\omega / RT\right)}, \tag{9}$$

die der bekannten LANGMUIRschen Adsorptionsgleichung entspricht.

Für verdünnte Lösungen[9] können wir Γ_2 durch die GIBBSsche Gleichung ausdrücken und erhalten mit $b = \exp\left(\Delta\mu_\omega / RT\right)$

$$-\frac{d\sigma}{dx} = \frac{\Gamma_{02} RT}{x + b}. \tag{10}$$

Integrieren wir Gl. (10) zwischen den Grenzen σ_0 und σ, so erhalten wir die Gleichung von v. SZYSZKOWSKI[10]

$$\Delta\sigma \equiv \sigma_0 - \sigma = \Gamma_{02} RT \ln \left(1 + \frac{x}{b} \right). \tag{11}$$

[8] Es läßt sich auch ein Ausdruck für den Fall eines Films, der einer „athermischen" Lösung analog wäre, ableiten. Da der Unterschied des Platzbedarfs zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff in den hier interessierenden Systemen nicht sehr groß in bezug auf die Gültigkeit der statistischen Berechnung ist, wurde auf eine ausführliche Diskussion verzichtet.

[9] Das GIBBSsche Gesetz lautet nach GUGGENHEIM (Thermodynamics 2. Ed., Amsterdam, 1950) in exakter Weise für ideale Lösungen

$$x \frac{d\sigma}{dx} = RT \left(\Gamma_2 - \frac{x \Gamma_1}{1 - x} \right),$$

für verdünnte Lösungen, in denen $x \ll 1$ ist (x = Molenbruch der gelösten Komponente), kann jedoch der letzte in der Klammer stehende Ausdruck vernachlässigt werden.

[10] B. v. SZYSZKOWSKI, loc. cit.

Diese an sich lange bekannten Zusammenhänge wurden nochmal so ausführlich abgeleitet, um zu zeigen, daß Gesetze, wie die von Langmuir und von v. Szyszkowski für die Anreicherung von grenzflächenaktiven Substanzen aus Lösungen, nur eine Gültigkeit im Bereich *idealer* Lösungen, und bei Bildung einer *idealen* monomolekularen Grenzschicht aus Molekülen *gleichen* Platzbedarfs *ohne* zwischenmolekulare Wechselwirkungsdifferenzen beanspruchen dürfen. Nur wenn alle diese Voraussetzungen erfüllt sind, ist es möglich, die Größe μ_ω aus Gl. (10) oder (11) zu bestimmen.

Daß sich z. B. die σ-c-Kurven von Buttersäure in Wasser durch Gl. (11) befriedigend wiedergeben lassen, deutet darauf hin, daß in diesem Fall zumindest annähernd ideale Verhältnisse vorliegen.

Die wenig befriedigende Leistungsfähigkeit der Gl. (11) für die Beschreibung von Grenzflächenspannungen vieler grenzflächenaktiver Substanzen auch bei kleinen Lösungskonzentrationen haben Veranlassung gegeben, andere theoretische Lösungen zu versuchen. Vielfach wird auf die Betrachtungsweise des Films als zweidimensionales Gas zurückgegriffen, so benutzen Schofield und Rideal[11] eine der Amagatschen Gleichung für reale Gase analoge Form, Volmer[12], Langmuir[13] haben eine zweidimensionale van der Waalssche Gleichung vorgeschlagen. Dies hat jedoch kaum die gleiche Berechtigung wie etwa die Benutzung von Gleichungen für den osmotischen Druck in der Virialform. Formt man Gl. (11) unter Benutzung von (9) um, so erhält man, wenn $\Gamma_2/\Gamma_{02} = \varphi$ gesetzt wird,

$$\mu\sigma = -\Gamma_{02} RT \ln (1 - \varphi), \tag{12}$$

welche formal der Gleichung für den osmotischen Druck entspricht. Zur Darstellung in der Virialform ist der Logarithmus in eine Reihe zu entwickeln; im Gegensatz zu den verdünnten Lösungen ist φ aber hier so groß, daß höhere Potenzen der Reihe *nicht* vernachlässigt werden können.

Von Frumkin[14] wurde in richtiger Weise auch Gl. (12) benutzt, doch verbesserte er sie durch Zufügen eines dem van der Waalsschen Kohäsionsdruck entsprechenden Gliedes, obwohl Gl. (12) nicht ohne

[11] R. K. Schofield und E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **109** (1925) 57.

[12] M. Volmer, Z. physik. Chem. **115** (1925) 253.

[13] I. Langmuir, J. Chem. Physics **1** (1933) 756.

[14] Frumkin, loc. cit.

eiteres der Zustandsgleichung eines Gases entspricht. Die FRUMKIN-he Gleichung lautet:

$$\Delta\sigma = -\Gamma_0 RT \ln(1-\varphi) - \frac{a}{F_2^2}. \tag{13}$$

iese Gleichung leistet bekanntlich ausgezeichnete Dienste bei der arstellung der Grenzflächenspannung höherer Fettsäuren in Ab-ngigkeit von ihrer Lösungskonzentration. Da auch hierfür eine theo-ische Begründung bisher nicht gegeben wurde, soll im Nachfolgenden e einfache und allgemeinere Ableitung mitgeteilt werden, die es stattet, etwas weitergehende Zusammenhänge zu erkennen.

b) Nichtideale Grenzschichten

Wir wollen das chemische Potential der in der Grenzfläche der sung adsorbierten Substanz dadurch exakter beschreiben, daß wir r die pro Quadratzentimeter im Überschuß über die Lösung vorhan-nen Mole Substanz Aktivitäten statt Konzentrationen einführen, mit nderen Worten, wir wollen zur Gl. (6) die entsprechenden Aktivitäts-effizienten für Lösungsmittel und angereicherte Substanz $f_{\omega 1}$ und $f_{\omega 2}$ ufügen. $(\Gamma_{02} - \Gamma_2) f_{\omega 1}$ ist dann die Aktivität des Lösungsmittels und $\Gamma_2 f_{\omega 2}$ die der Substanz in der Grenzfläche. Wir erhalten damit nach rsatz von Γ_2/Γ_{02} durch φ aus Gl. (6)

$$\mu_{\omega 2} = \mu_{\omega 02} - RT \ln \frac{1-\varphi}{\varphi} - RT \ln \frac{f_{\omega 1}}{f_{\omega 2}}. \tag{14}$$

Im Gleichgewicht mit der Lösung erhält man unter Berücksich-gung von (7)

$$\mu_\omega = RT \ln \left(\frac{1-\varphi}{\varphi}\right) x + RT \ln \frac{f_{\omega 1}}{f_{\omega 2}}. \tag{15}$$

eschränken wir uns wieder auf verdünnte Lösungen, so gilt das IBBSsche Gesetz, das wir in folgender Form schreiben:

$$-\frac{d\sigma}{d \ln x} = \Gamma_{02} RT \varphi.$$

s läßt sich φ nun nicht mehr durch Gl. (15) explizit darstellen, da $_1$ und $f_{\omega 2}$ selbst Funktionen von φ sind, was vor allem bei der Inte-ration der GIBBSschen Gleichung berücksichtigt werden muß. Die ntegration läßt sich jedoch auf folgende Weise durchführen. Es ist

$$d\sigma = \Gamma_{02} RT \varphi \frac{d \ln x}{d\varphi} d\varphi. \tag{16}$$

Aus Gl. (15) ergibt sich

$$\frac{d \ln x}{d \varphi} = \frac{1}{\varphi} + \frac{1}{1 - \varphi} + \frac{d \ln f_{\omega 2}}{d \varphi} - \frac{d \ln f_{\omega 1}}{d \varphi}$$

und daraus

$$- d \sigma = \Gamma_{02} R T \left(\frac{1}{1 - \varphi} + \varphi \frac{d \ln f_{\omega 2}}{d \varphi} - \varphi \frac{d \ln f_{\omega 1}}{d \varphi} \right) d \varphi . \qquad (17)$$

Nun ist aber nach der GIBBS-DUHEMschen Gleichung[15]

$$- \varphi \frac{d \ln f_{\omega 2}}{d \varphi} = (1 - \varphi) \frac{d \ln f_{\omega 1}}{d \varphi} .$$

woraus nach Einsetzen in Gl. (17) folgt

$$- \int_{\sigma_0}^{\sigma} d \sigma = \Gamma_{02} R T \left(\int_0^{\varphi} \frac{d \varphi}{1 - \varphi} - \int_0^{\varphi} \frac{d \ln f_{\omega 1}}{d \varphi} d \varphi \right)$$

und

$$\Delta \sigma \equiv \sigma_0 - \sigma = - \Gamma_{02} R T \ln (1 - \varphi) - \Gamma_{02} R T \ln f_{\omega 1} . \qquad (18)$$

Diese Gleichung hat wieder eine dem osmotischen Druck analoge Form. Sie gilt zwar auch nur für verdünnte Lösungen, ist aber nicht mehr auf ideale Verhältnisse im Grenzflächenfilm (nach der obigen Definition) beschränkt.

Drückt man ln (1 − φ) durch Gl. (15) aus, so ergibt sich

$$\Delta \sigma = \Gamma_{02} \left(R T \ln \frac{x}{\varphi} - \Delta \mu_{\omega} - R T \ln f_{\omega 2} \right). \qquad (19)$$

Schreibt man Gl. (15) in der Exponentialform, so erhält man

$$\frac{x}{\varphi} = x + \frac{f_{\omega 2}}{f_{\omega 1}} \exp (\Delta \mu_{\omega} / R T) ,$$

diese in Gl. (19) eingesetzt, ergibt:

$$\Delta \sigma = \Gamma_{02} (R T \ln (x + (f_{\omega 2} / f_{\omega 1}) \exp (\Delta \mu_{\omega} / R T)) - \Delta \mu_{\omega} - R T \ln f_{\omega 2}) ,$$

woraus man nach Umformung erhält:

$$\Delta \sigma = \Gamma_{02} R T \ln \left(\frac{x}{f_{\omega 2} b} + \frac{1}{f_{\omega 1}} \right), \text{ mit } b = \exp (\Delta \mu_{\omega} / R T). \qquad (20)$$

Es läßt sich somit mit Hilfe der Aktivitätskoeffizienten ein der v. SZYSZKOWSKIschen Gleichung entsprechender Ausdruck entwickeln. Gl. (18) entspricht der FRUMKINschen Gleichung, wenn $\Gamma_{02} R T \ln f_{\omega 2}$

[15] Vgl. etwa E. A. GUGGENHEIM, Thermodynamics, Amsterdam 1950, p. 200ff.

$= a/F_2^2$ gesetzt wird. Gl. (20) geht in die „ideale" Gleichung von v. Szyszkowski über, wenn $f_{\omega 1}$ und $f_{\omega 2}$ gleich 1 werden.

Im allgemeinen Fall eines nichtidealen Grenzflächenfilms wird man die Kenntnis der beiden Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit von φ benötigen, um das Verhalten der Grenzflächenspannung beschreiben zu können; die Situation ist also der einer nichtidealen Lösung völlig analog. Die Auflösung für einen der athermischen Lösung entsprechenden Film wurde bereits angedeutet. Hier interessiert aber der Fall, bei welchem verschieden große Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und der gelösten, in der Grenzfläche angereicherten Substanz auftreten; als nächst einfaches Modell bietet sich aus der Theorie der Mischungen der Fall der regulären Lösung an, der auf Systeme mit Molekülen mit geringen Dipolattraktionen erfolgreich angewendet werden kann. Nach Hildebrand[16] gelten für die Aktivitätskoeffizienten folgende Beziehungen

$$RT \ln f_{\omega 1} = w\varphi^2 \tag{21}$$

$$RT \ln f_{\omega 2} = w(1-\varphi)^2, \tag{21a}$$

darin sind statt der Molenbrüche einer Mischung die Molenbrüche φ des Grenzflächenfilms eingesetzt. $(1-\varphi$ ist der Molenbruch des Lösungsmittels in der Grenzfläche nach der oben gegebenen Definition.)

Einsetzen von (21) in (18) ergibt

$$\Delta\sigma = -\Gamma_{02} RT \ln(1-\varphi) - \Gamma_{02} w\varphi^2. \tag{22}$$

Da $\varphi = \Gamma_2/\Gamma_{02} = 1/\Gamma_{02}F_2$ (F_2 = Eigenflächenbedarf) ist, erhält man

$$\Gamma_{02} w\varphi^2 = w/\Gamma_{02} F_2^2 = a/F_2^2.$$

Das von Frumkin benutzte Zusatzglied a/F_2^2 (Gl. 13) entspricht also dem Ausdruck $\Gamma_{02} w\varphi^2$ der Gl. (22). Gl. (13) stellt eine Lösung des Problems für den Fall eines „regulären" Grenzflächenfilms dar, in welchem die Beziehungen (21) und (21a) gelten.

Benutzt man Gl. (19) und (21a), so folgt

$$\Delta\sigma = \Gamma_{02}\left(RT \ln \frac{x}{\varphi} - \Delta\mu_\omega - w(1-\varphi)^2\right). \tag{23}$$

Zur Beschreibung der Grenzflächenspannung genügt an sich Gl. (22). Gl. (23) gestattet aber unter Zuhilfenahme von (19) die Berechnung von $\Delta\mu_\omega$ und w. Insofern geht diese Darstellung über den Ansatz von

[16] J. H. Hildebrand, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 69.

Frumkin hinaus. Überdies entspricht sie dem vorliegenden physikalischen Bild besser als eine zweidimensionale Analogie des van der Waalsschen Gases. Ist z. B. w eine negative Größe, so würde das nach den Vorstellungen der Gastheorie bedeuten, daß zwischen den adsorbierten Molekülen abstoßende Kräfte auftreten. Dies ist außer im Falle elektrisch gleichgeladener Moleküle aber nicht denkbar. Im Sinne der Mischungstheorie bedeutet es nichts anderes, als daß die anziehenden Kräfte zwischen den Lösungsmittelmolekülen und den adsorbierten Molekülen in der Grenzfläche stärker sind, als die zwischen den adsorbierten Molekülen (vgl. den weiter unten angeführten Fall Dioxan-H_2O).

Um den allgemeinen Fall einer nichtidealen Lösung zu behandeln, können statistische Methoden, die für Mischungen und Lösungen entwickelt worden sind, mit Erfolg angewendet werden. Hier konnte darauf verzichtet werden, da sich herausstellte, daß die Gleichungen des Modells der „regulären" Grenzschicht zunächst ausreichten.

3. Prüfung der Theorie und Berechnung von $\Delta\mu_\omega$

Von Frumkin (loc. cit.) ist bereits nachgewiesen worden, daß es mit Hilfe eines der Gl. (22) analogen Ausdrucks [Gl. (13)] möglich ist, die Grenzflächenspannung von Lösungen einiger höherer Fettsäuren in Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration mit hinreichender Genauigkeit zu beschreiben. Damit wäre bereits erwiesen, daß die Theorie der „regulären" Grenzschichten auf derartige Systeme angewendet werden kann.

Da es bei der vorliegenden Problemstellung darauf ankam, Werte für $\Delta\mu_\omega$ und w von Verbindungen mit aliphatischer Kette zu erhalten, wurde es für zweckmäßig erachtet, eine größere Zahl von Grenzflächenspannungsmessungen von normalen aliphatischen Alkoholen und Fettsäuren in bezug auf die Gültigkeit der Theorie zu überprüfen. Diese Prüfung und gleichzeitige Gewinnung der Werte für $\Delta\mu_\omega$ und w gelingt in einem Zuge, wenn man Gl. (23) benutzt. Schreibt man diese in der Form

$$\Phi \equiv \log\frac{x}{\varphi} - \frac{\Delta\sigma}{2{,}3\,\Gamma_{02}\,RT} = \frac{1}{2{,}3\,RT}\,(\Delta\mu_\omega + w(1-\varphi)^2), \qquad (23\,\mathrm{a})$$

so läßt sich Φ aus den gemessenen Werten für $\Delta\sigma$ und x berechnen, wobei allerdings die Größe φ mit Hilfe der Gl. (22) ermittelt werden muß. Trägt man Φ in Abhängigkeit von $(1-\varphi)^2$ auf, sollte man eine

Gerade erhalten, deren Neigung $w/2{,}3\ RT$ und deren Schnittpunkt mit der Ordinate $\Delta\mu_\omega/2{,}3\ RT$ ergibt. Die Geradlinigkeit der Funktion $\Phi[(1-\varphi)^2]$ wäre außerdem ein Kriterium für das Zutreffen oder Nichtzutreffen der theoretischen Voraussetzungen, die zu Gl. (23) und (23a) führen.

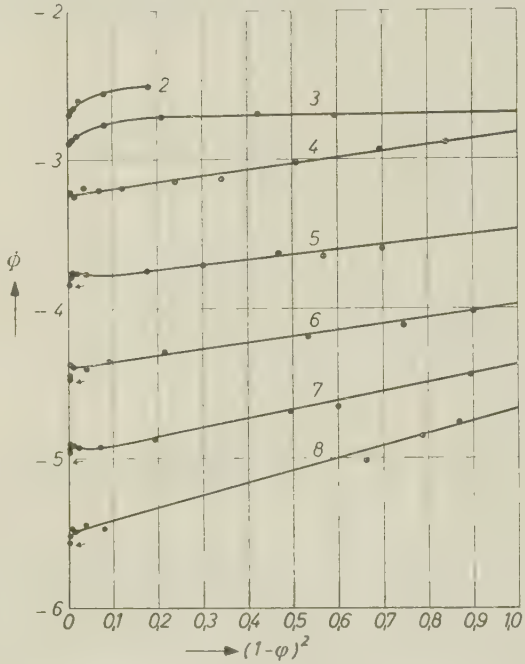


Abb. 1. Φ in Abhängigkeit von $(1-\varphi)^2$ für aliphatische Alkohole in Wasser. Die Zahlen bedeuten die Zahl der C-Atome des Alkohols. Die Punkte sind aus experimentell gefundenen Werten berechnet. Die Pfeile zeigen die Schnittpunkte der durch die experimentellen Punkte gezeichneten Kurve mit der Ordinate an

Auf den Abb. 1 und 2 sind die Werte für Φ in Abhängigkeit von $(1-\varphi)^2$ für wäßrige Lösungen normaler aliphatischer Alkohole und Fettsäuren graphisch dargestellt. Abb. 3 zeigt Φ in gleicher Darstellungsweise für wäßrige Lösungen von Dioxan. Man erkennt, daß die Forderungen der Theorie in weiten Bereichen erfüllt zu sein scheinen, da sich durch die Meßpunkte in befriedigender Weise gerade Linien ziehen lassen. Vor einer Diskussion dieser Verhältnisse soll jedoch mitgeteilt werden, wie die Werte für Φ errechnet worden sind.

Die Werte für $\Delta\sigma$ und x für die normalen Alkohole von $C_4 - C_8$ wurden einer Arbeit von POSNER, ANDERSON und ALEXANDER[17] entnommen. Für Capryl-, Caprin- und Laurinsäure wurden die Werte von FRUMKIN[18], für Buttersäure und Isocapronsäure die von v. SZYSZKOWSKI[19], für Valeriansäure die von DRUCKER[20], für Capronsäure und Heptansäure die von REHBINDER[21] benutzt.

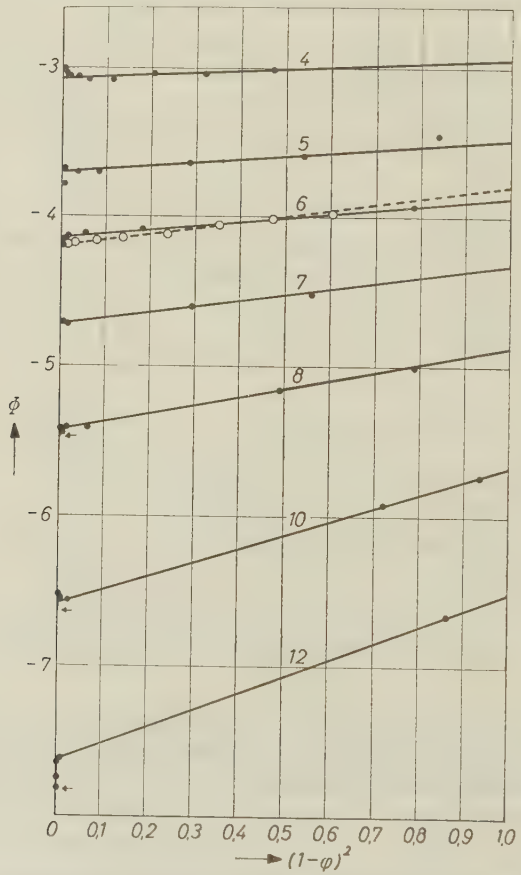


Abb. 2. Φ in Abhängigkeit von $(1-\varphi)^2$ für Fettsäuren in Wasser. Die Punkte sind aus experimentell gefundenen Werten berechnet. Die Zahlen bedeuten die Zahl der C-Atome der Fettsäure

[17] A. M. POSNER, J. R. ANDERSON und A. E. ALEXANDER, J. Colloid Sci. **7** (1952) 623.

[18] FRUMKIN, loc. cit.

[19] B. v. SZYSZKOWSKI, loc. cit.

[20] C. DRUCKER, Z. physik. Chem. **52** (1905) 641.

[21] P. REHBINDER, Z. physik. Chem. **111** (1924) 447.

Die für Äthanol entstammen einer Arbeit von Butler und Wightman[22], Propanol einer von Traube[23], Dioxan einer von Breitenbach und Edelhauser[24].

Eine nicht zu umgehende Umständlichkeit der Berechnung von Φ liegt in der Unmöglichkeit, φ explizit darzustellen. Da w und der Verlauf von Φ von vornherein unbekannt sind, bleibt nichts anderes übrig, als w und φ näherungsweise zu berechnen[25]. φ wurde daher zunächst nach Gl. (22) aus den gemessenen $\Delta\sigma$-Werten unter Vernachlässigung des quadratischen Gliedes berechnet. Einsetzen dieser Werte in Gl. (23a) ergibt die erste Näherung für Φ. Diese Näherung wird graphisch in Abhängigkeit von $(1-\varphi)^2$ dargestellt, die Neigung dieser „Geraden" ist die erste Näherung für w. Nun werden an einem Hilfsdiagramm, das nach Gl. (22) $\Delta\sigma/2{,}3\ RT\Gamma_{02}$ in Abhängigkeit von φ für verschiedene Werte von w enthält, neue Werte für φ abgelesen, Φ mit Hilfe dieser neuen Werte berechnet und in Abhängigkeit von $(1-\varphi)^2$ aufgetragen. Stimmt die Neigung der neuen Geraden mit den im Hilfsdiagramm verwendeten Werten überein, so ist keine weitere Näherung erforderlich, andernfalls muß eine zweite Verbesserung vorgenommen werden. Letzteres ist aber in den meisten Fällen überflüssig.

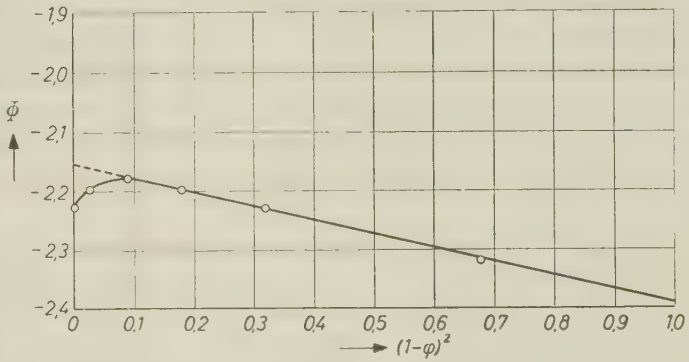


Abb. 3. Φ in Abhängigkeit von $(1-\varphi)^2$ für Dioxan in Wasser

In der Berechnung von Φ stecken also bereits Voraussetzungen, die nur dann gültig sind, wenn auch die Voraussetzungen der Theorie zutreffen. Dies ist zu beachten, da Unstimmigkeiten bei Nichtgültigkeit besonders scharf heraus-

[22] J. A. Butler und A. Wightman, J. chem. Soc. [London] **1932**, 2089.

[23] I. Traube, Liebigs Ann. Chem. **265** (1891) 27.

[24] J. W. Breitenbach und K. Edelhauser, Mh. Chem. **84** (1953) 384.

[25] Man kann natürlich φ nach der Gibbsschen Gleichung aus der Neigung der σ-log c-Kurve ermitteln, doch hat sich dies Verfahren als zu ungenau erwiesen, obwohl in der Größenordnung die gleichen Werte erhalten wurden. Dies wurde in einigen Fällen nachgeprüft. Von Frumkin (loc. cit.) ist noch ein anderes Verfahren angegeben worden.

kommen. Die Größe 2,3 $\Gamma_{02} RT$ kann aus der Grenzneigung der $\sigma - \log x$ -Kurve ermittelt werden, da bei hohen Konzentrationen $\Gamma_2 \simeq \Gamma_{02}$ oder $\varphi = 1$ ist; die Werte betragen bei Alkoholen etwa 29—30,5, bei Fettsäuren 29,5—31. Für Dioxan erhält man 20,8.

4. Diskussion der Ergebnisse

a) Vergleich der Theorie mit den experimentellen Befunden

Der geradlinige Verlauf der Funktion Φ in Abhängigkeit von $(1 - \psi)^2$ erweist, daß für Werte von φ, die nicht zu nahe bei 1 liegen, die Forderungen der Theorie der „regulären" Grenzschicht weitgehend erfüllt sind. Und zwar gilt dies für wäßrige Lösungen von aliphatischen Alkoholen, wie auch für die von Fettsäuren von $4\,C$-Atomen aufwärts, ebenso für Dioxan. Die beste Übereinstimmung zeigt die von Frumkin nach Messungen von v. Szyskowski bereits berechnete Isocapronsäure.

Um die Leistungsfähigkeit zu demonstrieren, sind in der Abb. 4 noch zwei $\sigma - \log c$-Kurven — nach Gl. (23) berechnet — aufgetragen und die experimentell gefundenen Meßpunkte eingezeichnet. Mit Ausnahme des Dioxans treten bei allen Systemen positive Werte für w auf, die einer Verminderung der freien Enthalpie mit zunehmender Grenzschichtkonzentration, also einer überwiegenden Attraktion der adsorbierten Moleküle untereinander entsprechen. Beim Dioxan allerdings ist w negativ; dies ist nach unserer Auffassung dahingehend zu verstehen, daß hier die Attraktion zwischen Wassermolekülen und Dioxan in der Grenzschicht überwiegt[26]. (Die Auffassung der Grenzschicht als zweidimensionales Gas müßte hier, wie oben bereits gesagt, eine Abstoßung der adsorbierten Moleküle annehmen.)

Dieser Fall macht besonders deutlich, daß die Betrachtung der Grenzschicht als eine „zweidimensionale Mischung" sinnvoller ist. — Aus den Abb. 1 bis 3 ist aber auch zu erkennen, daß besonders bei den Alkoholen bei kleinen Werten von $(1 - \varphi)^2$, d. h. bei großen Werten von φ eine Abweichung von der regulären Geraden auftritt. Φ nimmt bei den Alkoholen durchweg in einem sehr kleinen Bereich ab, bei den Fettsäuren treten Maxima oder Minima oder beides auf. Beim Äthanol erhält man überhaupt keine geradlinige Abhängigkeit, beim Pro-

[26] Freilich folgt dies erst aus einer molekularphysikalisch-statistischen Betrachtung, die der statistischen Theorie regulärer Lösungen entnommen werden kann. Vgl. hierzu etwa R. Fowler und E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics, Cambridge 1952.

panol erst bei relativ hohen Werten für $(1-\varphi)^2$. Man hätte vielleicht annehmen können, daß bei hohen Dichten der Grenzschicht andere Werte für w gültig sind und der Anstieg auf dem Schnittpunkt zweier Geraden mit verschiedenen w beruht, doch sollten dann auch beim Äthanol und Propanol die Ergebnisse durch Wahl eines geeigneten w darstellbar sein. Da dies nicht der Fall ist, muß daraus geschlossen werden, daß hier Verhältnisse vorliegen, die sich mit Hilfe der Gl. (22) und (23) nicht beschreiben lassen und aus dem Rahmen der Theorie fallen. (Z. B. kann bei den niederen Alkoholen das Glied $\frac{x}{1-x}\Gamma_1$ in der GIBBSschen Gleichung nicht mehr vernachlässigt werden, vgl. Fußnote 9.)

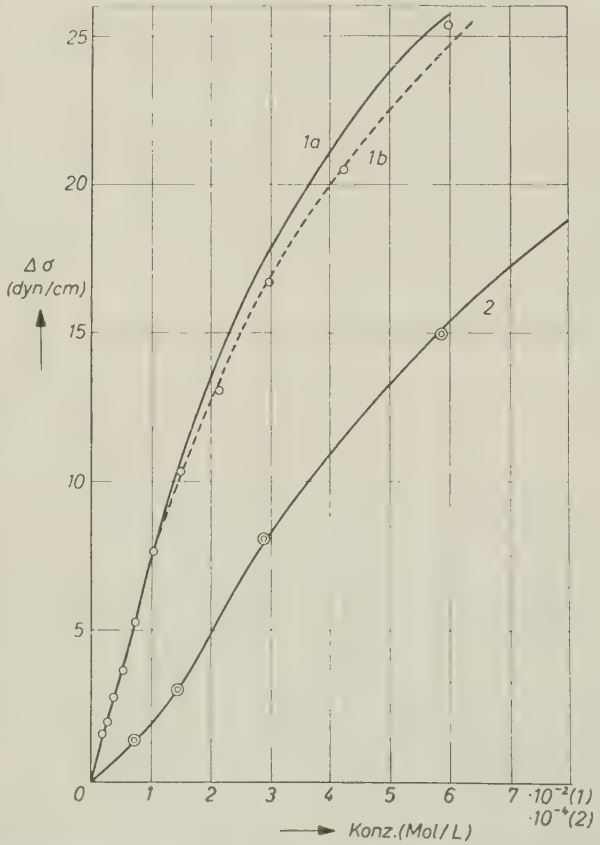


Abb. 4. Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Konzentration. Die ausgezogenen Linien sind nach Gl. (23a) berechnet. 1a: Pentanol mit $\Delta\mu_\omega = -5{,}17$, $w = 0{,}46$; 1b: Pentanol mit $\Delta\mu_\omega^* = -5{,}23$ (vgl. Text); 2: Octansäure mit $\Delta\mu_\omega = -7{,}40$, $w = 0{,}82$. Die Punkte sind die experimentell gefundenen Werte

Die Theorie der regulären Mischungen versagt bekanntlich bei Flüssigkeiten oder Lösungen, bei denen zwischen beiden Molekülarten und zwischen einer Molekülart stärkere Dipolwechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen auftreten können. Es ist daher zu vermuten, daß bei höheren Filmdichten — die Unregelmäßigkeiten beginnen bei Verbindungen oberhalb von C_4 bei etwa $\varphi = 0{,}92 - 0{,}95$ — die *OH*- oder *COOH*-Gruppen untereinander in Wechselwirkung treten, wobei auch eine gegenseitige Rotationsbehinderung der Ketten um ihre Achse eine Rolle spielen könnte.

Weniger einleuchtend ist das Auftreten der Maxima, das mit steigender *C*-Atomzahl sowohl bei Fettsäuren als auch den Alkoholen immer ausgeprägter wird. Für eine eingehende Diskussion dieser Erscheinungen wären aber noch genauere Messungen erforderlich, weshalb hier nicht näher darauf eingegangen werden soll.

Eine andere Möglichkeit der Erklärung der Abweichungen wäre die nichtzutreffende Voraussetzung des gleichen Platzbedarfs für Wassermoleküle und adsorbierte Moleküle in der Grenzfläche, die ja in Gl. (22) und (23) stillschweigend enthalten ist. Der Versuch einer Korrektur nach der Methode von MÜNSTER[27] führte aber nicht zu einer Verbesserung der Kurven.

b) Die Bedeutung von $\Delta\mu_\omega$ und w

Der Ausgangspunkt der Untersuchung war die Suche nach einer Möglichkeit, quantitative Aussagen über die Größe der freien Enthalpieänderung bei der Adsorption grenzflächenaktiver Substanzen an der Grenzfläche Wasser/Luft machen zu können. Dabei wurde gleichzeitig nach einem Verfahren gesucht, den Anteil der freien Enthalpie zu bestimmen, der von der gegenseitigen Wechselwirkung der in der Grenzfläche angereicherten Substanzen herrührt. Die im theoretischen Teil dargelegten Zusammenhänge geben nun eine solche Möglichkeit.

$\Delta\mu_\omega$ ist nach Gl. (8) die Differenz der partiellen molaren freien Enthalpie zwischen gelöster und adsorbierter Substanz im Standardzustand, wobei zu beachten ist, daß $\mu_{\omega 02}$ das chemische Potential der Moleküle in der dichtesten Packung ist ($\varphi = 1$). Diese Werte erhält man, wenn man die Kurven der Abb. 1, 2 und 3 auf $(1-\varphi)^2 = 0$ extrapoliert und mit 2,3 RT multipliziert. Die Schnittpunkte der Geraden mit $(1-\varphi)^2 = 1$, also für $\varphi = 0$, geben eine freie Enthalpiedifferenz $\Delta\mu_\omega'$, die beim Übergang des Moleküls aus der Lösung in die Grenz-

[27] A. MÜNSTER, Kolloid-Z. **105** (1943) 1.

Schicht bei unendlich verdünnter Grenzflächenkonzentration auftritt. Bei den höheren Gliedern, besonders der Alkohole, fällt Φ nahe dem Koordinatenursprung steil ab, extrapoliert man diesen Abfall auf Null, so erhält man nach Multiplikation mit 2,3 RT eine Größe, die in der Tab. 1 als $\Delta\mu_\omega^*$ aufgeführt ist. (In der Abb. 1 sind die entsprechenden Φ durch Pfeile markiert.) $w/2{,}3\ RT$ ist die Neigung der Geraden, die man beim Auftragen von Φ gegen $(1-\varphi)^2$ erhält.

Eine Zusammenstellung der Werte für $\Delta\mu_\omega$, $\Delta\mu_\omega'$, $\Delta\mu_\omega^*$ und w der untersuchten Substanzen zeigt Tab. 1.

Tabelle 1

	Alkohole				Fettsäuren		
Zahl der C-Atome	$-\Delta\mu_\omega'$	$-\Delta\mu_\omega$	$-\Delta\mu_\omega^*$	w	$-\Delta\mu_\omega'$	$-\Delta\mu_\omega$	w
	in Kcal/Mol.				in Kcal/Mol.		
2	(2,8)	—	3,13	—	—	—	—
3	3,66	—	3,92	0,15	—	—	—
4	3,84	4,40	4,40	0,51	3,90	4,12	0,2
5	4,71	5,17	5,23	0,46	4,74	5,02	0,30
6	5,38	5,98	6,20	0,60	5,29	5,72	0,36
7	5,92	6,78	6,80	0,88	5,86	6,40	0,57
8	6,35	7,48	7,60	1,08	6,62	7,40	0,82
10	—	—	—	—	7,72	8,9	1,25
12	—	—	—	—	9,0	10,5	1,5

In unendlich verdünntem Zustand kann man wohl mit Recht annehmen, daß Wechselwirkungen zwischen den angereicherten Molekülen noch nicht zum Tragen kommen. Fragt man aber nach der Ursache der Abnahme des chemischen Potentials gegenüber der Lösung, so kann wohl kein Zweifel daran bestehen, daß sie auf dem Energiegewinn des Zusammenschlusses der Wassermoleküle beruht, die beim Übergang der Paraffinkette des gelösten Moleküls aus der Lösung in die Grenzschicht frei werden. Diese Verhältnisse sind in einer früheren Arbeit über grenzflächenaktive Substanzen eingehend erörtert worden[28]. Ist $\Delta\mu_\omega' = \Delta H' - T\,\Delta S_\omega'$, so ist $\Delta H' = lw_{12} - \frac{1}{2}\,lw_{11}$, wenn w_{12} die Wechselwirkungsenergie zwischen einem Wassermolekül und einer Gruppe (etwa CH_2) der Paraffinkette, w_{11} diejenige zwischen einem

[28] J. Stauff, loc. cit.

Paar Wassermolekülen und l die Koordinationszahl der Gruppenpaare der Paraffinkette bedeuten. $T\,\Delta S'_\omega$ ist nach Posner, Anderson und Alexander[29] von der Größenordnung $\pm$ 0,5 Kcal, liefert somit keinen wesentlichen Anteil zum Wert für $\Delta\mu'_\omega$. Da $\Delta\mu'_\omega$ negativ ist, muß der Hauptanteil von w_{11} herrühren. Hiermit ist eindeutig erwiesen, daß die treibende Kraft der Adsorption von grenzflächenaktiven Substanzen mit Paraffinkettenstruktur das Wiedervereinigungsbestreben der Wassermoleküle ist, die in gelöstem Zustand von der Paraffinkette auseinandergehalten werden, die Paraffinteile des Moleküls werden regelrecht aus der Lösung herausgedrängt. Die Attraktion der Paraffinketten untereinander kann dabei überhaupt noch keine Rolle spielen, da die Moleküle der Grenzschicht viel zu weit - im Grenzfall unendlich weit — voneinander entfernt sind ($\varphi = 0$).

Eine Stütze dieser Auffassung ist, daß die Werte von $\Delta\mu'_\omega$ bei Alkoholen und Fettsäuren bis auf eine Ausnahme innerhalb der Fehlergrenzen zusammenfallen. Trägt man (Abb. 5) $\Delta\mu'_\varphi$ in Abhängigkeit von der C-Atomzahl auf, so wird eine exakt gerade Linie erhalten, wie nach der Traubeschen Regel auch zu erwarten war. Die Gerade gehorcht der Gleichung

$$\Delta\mu'_\omega = -1{,}45 - 0{,}635\,n$$

(n = Zahl der C-Atome).

Das Inkrement für die CH_2-Gruppe ist niedriger, als gemeinhin in der Literatur angegeben wird (0,69–0,77)[30], was damit zusammenhängt, daß dort Werte benutzt worden sind, bei welchen eine Extrapolation auf $\varphi = 0$ nicht vorgenommen worden ist (vgl. weiter unten).

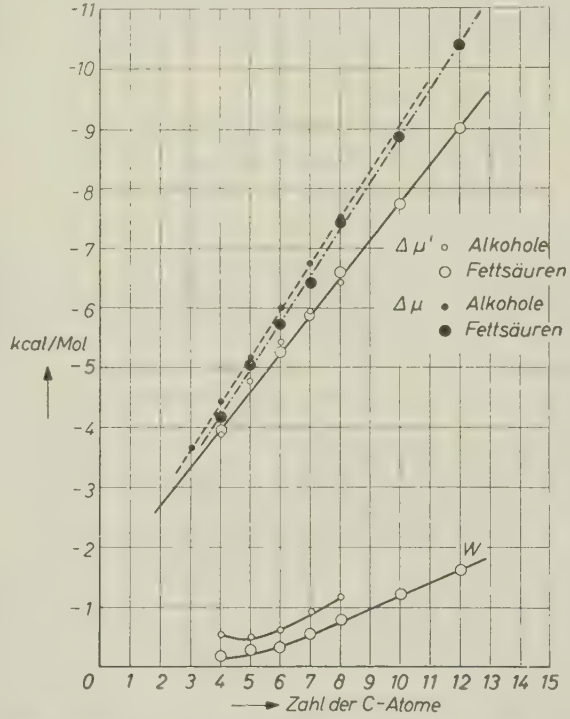
Betrachtet man die Werte von $\Delta\mu_\omega$ im Vergleich zu $\Delta\mu'_\omega$, so stellt man fest, daß diese im Verhältnis zum Gesamtbetrag nicht wesentlich höher liegen. Sie unterscheiden sich etwa um 13 bis 17 % $\Delta\mu'_\omega$, womit erwiesen ist, daß die Wechselwirkungsenergie der Moleküle untereinander nur eine untergeordnete Rolle für die Energielieferung der Grenzflächenadsorption spielt. Es sind also nicht die Attraktionskräfte der „lipophilen" CH_2-Ketten, die die Grenzflächenaktivität von Verbindungen mit Paraffinkettencharakter verursachen. Auf diese von A. Eucken herrührende Feststellung muß immer wieder hingewiesen

[29] Loc. cit. Abb. 8, S. 639ff., Die Entropien sind aus Messungen berechnet, die die Neigung der σ-c-Kurve in der Nähe des Nullpunktes, also entsprechend $\varphi = 0$ vorgenommen worden sind und können mit unseren $\Delta\mu'_\omega$-Werten verglichen werden

[30] Posner, Anderson und Alexander, loc. cit. A. Eucken, Lehrb. d. Chem. Phys. II, 2, S. 1269ff, Leipzig 1944.

rerden, da man in der Literatur sehr oft die irrtümliche Auffassung on „lipophilen" Wechselwirkungen findet, die für die Erscheinungen erantwortlich sein sollen.

Für die Alkohole erhält man $\Delta\mu_\omega = -1{,}3 - 0{,}78\,n$
Für die Fettsäuren $\Delta\mu_\omega = -1{,}1 - 0{,}78\,n$



bb. 5. $\Delta\mu_\omega$, $\Delta\mu'_\omega$ und w der Alkohole und Fettsäuren in Abhängigkeit von der Zahl der C-Atome

as Inkrement pro CH_2-Gruppe besitzt für Alkohole und Fettsäuren en gleichen Wert von 0,78.

Die Größe w hängt sicherlich mit den Attraktionsenergien der araffinketten zusammen, zeigt sie doch auch einen Anstieg mit steiender Kettenlänge. Zwischen Alkoholen und Fettsäuren besteht ein nterschied; w des gleichatomigen Alkohols ist durchweg höher als as der Fettsäure. In der Abb. 5 sind die Größen w durch einen nichtinearen Kurvenzug verbunden, ob dies berechtigt, oder nur auf Meßngenauigkeit zurückzuführen ist, kann nicht entschieden werden, doch aufen beide Kurven sicherlich parallel. Die höheren Werte von w wie

auch von $\Delta\mu_\omega$ der Alkohole gegenüber denen der Fettsäure könnten wohl auf eine stärkere gegenseitige Wechselwirkung der OH-Gruppen zurückgeführt werden, worauf auch der bei den Alkoholen stärkere Anstieg bei hohen Filmdichten hinweist.

Auf einen Punkt sei noch hingewiesen, der vielleicht eine Erklärung dafür bietet, warum Paraffinkettenverbindungen als Waschmittel, Emulgatoren, Schutzkolloide usw. erst dann brauchbar sind, wenn sie eine Kettenlänge von 8 bis 10 C-Atomen besitzen. Die Funktion Gl. (22) ähnelt in ihrem Verlauf insofern der VAN DER WAALSschen Gleichung für reale Gase, als sie wie diese bei kleinen Werten von w/RT einen monoton ansteigenden Verlauf, bei großen Werten aber ein Maximum und ein Minimum besitzt. In diesem Gebiet hat die Gleichung 3 Wurzeln, d. h. zu einem Wert von $\Delta\sigma$ gehören 3 Werte von φ. Wie bei der VAN DER WAALS-Funktion besitzen nur zwei eine physikalische Bedeutung, nämlich die für den gasförmigen und den flüssigen Zustand, die dem kleinsten und größten φ entsprechen. Bei einer bestimmten Temperatur tritt eine Kurve auf, die einen horizontalen Wendepunkt besitzt, sie entspricht dem kritischen Zustand. Wie bereits FRUMKIN (loc. cit.) erkannt hat, ist das die Kurve für $w/RT = 2 \ln e = 0{,}8686$. Funktionen mit Werten $w/RT < 0{,}8686$ beschreiben das hyperkritische Gebiet, solche mit größeren das Gebiet, wo kondensierte neben gasförmigen Zuständen koexistenfähig sind.

Für Systeme mit $w/RT > 0{,}8686$ müssen also in der Grenzschicht auch bei den kleinsten Filmdichten, d. h. auch bei sehr geringen Konzentrationen in der Lösung bereits kondensierte Filme vorhanden sein, die mit ihrem expandierten Zustand im Gleichgewicht[31] stehen. Nun ist auffällig, daß bei 25 °C der Wert von 0,8686 bei den Alkoholen vom Nonylakohol (für den keine Meßwerte bearbeitet wurden) und bei den Fettsäuren von der Dekansäure (Caprinsäure) überschritten wird. Substanzen von dieser C-Atomzahl aufwärts bilden also auch bei den kleinsten Lösungskonzentrationen teilweise kondensierte Filme, weshalb es möglich erscheint, die Abhängigkeit der praktischen Brauchbarkeit von der Kohlenwasserstoffkettenlänge auf diese Weise zu deuten.

Der Verfasser dankt der Research Corporation, New York, für großzügige Unterstützung.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der
Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt am Main

[31] Dies ist ja auch für höhere Fettsäuren durch die Ergebnisse der Filmdruckmessungen mit der LANGMUIRschen Waage bestätigt.

eitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 10, S. 45—58 (1957)

Die *K*-Kanten-Feinstruktur von Komplexen der Übergangselemente Chrom bis Zink (Teil I)

Von

Klaus Böke

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 26. 7. 56)

Die Röntgen-*K*-Absorptionskante von Komplexen der Übergangselemente rde mit einem Doppelkristallspektrometer hoher Dispersion untersucht. In r vorliegenden Arbeit wird die Feinstruktur der Absorptionskurven von den ichtigsten der gemessenen Substanzen diskutiert. Da sich das Ergebnis früherer rbeiten, daß die Absorptionskurve weniger vom Zentralatom als vom chemischen Bau des Komplexes abhängt, bestätigt hat, sind hier die Verbindungen ach diesem Gesichtspunkt geordnet.

Bei den Absorptionskurven der Ionen ergab sich bezüglich der Lage und Abstände der *p*-Niveaus eine gute Übereinstimmung mit theoretischen Werten. Eine große Ähnlichkeit mit den Absorptionskurven der Ionen in wäßriger Lösung zeigten die der einfachen Ionenverbindungen.

Die besonders bei Komplexen wichtige Frage der Reinheit einer Verbindung nd ihr Einfluß auf die Absorptionskurve wurde untersucht und ein Extrapolationsverfahren angegeben, das es ermöglicht, aus Substanzen mit geringerem Reinheitsgrad die Absorptionskurve der reinen Verbindung zu ermitteln.

Die Messung von 3 Substanzen bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs rgab keine Änderung der Kurven gegenüber den bei Zimmertemperatur erhaltenen.

I. Einleitung

Zur Erklärung der Bindungsverhältnisse bei Komplexen der Übergangselemente dienen als wichtigste Untersuchungsmethoden: Messung des magnetischen Momentes, Messung des elektrischen Dipolmomentes, Cottoneffekt, Fluorchemie, Röntgenstrukturanalyse und Feinstruktur der Röntgen-*K*-Absorptionskante.

Die Feinstruktur der *K*-Kante entsteht, wie hauptsächlich Beeman[1] und Mitarbeiter gezeigt haben, durch nicht vollbesetzte oder

[1] Beeman und Friedman, Physic. Rev. **56** (1939) 392; Beeman und Bearden, Physic. Rev. **61** (1942) 455; Hanson und Beeman, Physic. Rev. **76** (1949) 118; Mitchell und Beeman, J. chem. Physics **20** (1952) 1298.

leere p-Niveaus bzw. der aus ihnen durch Hybridisierung mit Ligandenelektronen entstehenden Molekülniveaus. Da jedoch diese Aussagen nur auf der Untersuchung weniger Substanzen basierten, wurde später von KAUER[2] das experimentelle Material erweitert und die Ergebnisse unter Einbeziehung der Messungen anderer Autoren diskutiert. Aber auch hier zeigte sich, daß zur vollständigen Klärung der Bindungsverhältnisse eine weitaus größere Anzahl von Komplexen untersucht werden muß.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, nun zur Ergänzung des experimentellen Materials beizutragen und aus dieser erweiterten Grundlage neue Erkenntnisse über den Bau der Komplexe der Übergangselemente zu gewinnen. Da es sich hier um eine Fortsetzung der oben zitierten Arbeit von KAUER handelt, wird nur das Wichtigste und zum Verständnis Unentbehrliche aus dieser Arbeit übernommen. Über Einzelheiten geben die unter[2, 3] aufgeführten Arbeiten Auskunft.

Ein großer Teil der zu untersuchenden Substanzen war luftempfindlich, lichtempfindlich oder hygroskopisch. Weiterhin ergab es sich, daß es interessant ist, einen Teil der Substanzen in Lösung, im gasförmigen Zustand sowie auch bei tiefen Temperaturen zu untersuchen. Auf die Konstruktion der dafür gebauten verschiedenen Kammern näher einzugehen würde hier zu weit führen.

II. Grundsätzliches

Die Feinstruktur der K-Kante entsteht durch Übergänge von $1s$ in nicht vollkommen besetzte oder unbesetzte höhere (optische) Niveaus. Da das Ausgangsniveau die Nebenquantenzahl $l = 0$ besitzt, schreiben die Auswahlregeln für die Änderung der Nebenquantenzahl $|\triangle l| = 1$ vor. Bei den hier untersuchten Elementen Cr bis Zn sind bis zur $3d$-Schale alle Niveaus voll besetzt. Es bleiben also nur Übergänge $1s \rightarrow np$ ($n \geqq 4$) übrig. Diese p-Niveaus werden allerdings im Verband des Komplexes zu Molekültermen. Da aber die Theorie für so komplizierte Verbindungen noch wenig Angaben machen kann, bleibt nichts übrig als das Schema der Atomterme anzuwenden, das auch hinsichtlich des Magnetismus die Dinge richtig wiedergibt.

Eine Ausnahme bilden die reinen Metalle. Bei diesen treten die Auswahlregeln außer Kraft, so daß bereits durch freie Plätze im

[2] KAUER, Z. physik. Chem. Neue Folge 6 (1956) 105.

[3] KAUER, Dissertation, München 1955.

-Niveau eine Absorption möglich ist. Der Wendepunkt in der sorptionskurve des Metalls wird wie üblich als Nullpunkt der nergieskala gewählt.

Die Untersuchungen beschränken sich nur auf die unmittelbare chbarschaft der Kante, da nur bis etwa 30 eV die auftretende ruktur eine Moleküleigenschaft ist. Oberhalb 30 Volt beginnt der nfluß des Kristallgitters.

Tritt bei einer Verbindung eine $4p$-Absorption auf, so läßt sie sich tlich von der $5p$-Absorption trennen, da der Abstand beider veaus größenordnungsmäßig 10 Volt beträgt. Die Niveauabstände $-5p{:}5p-6p{:}6p-7p$ verhalten sich ungefähr wie 4:2:1. Dazu mmt noch, daß die höheren Niveaus viel stärker verbreitert sind. shalb kann man in den meisten Fällen die $5p$- nicht mehr von der Absorption trennen.

III. Auswertung der Meßkurven

a) In den graphischen Darstellungen ist die Absorption in Abngigkeit von der Energie aufgetragen worden. Dieses Ersetzen des ellenlängenmaßstabes durch einen Energiemaßstab hat sich als prakch erwiesen, da z. B. der Abstand zweier Maxima in eV benötigt wird.

b) Die Lage der Meßkurve in der Energieskala ist auf $\pm$ 0,2 bis 5 Volt gesichert. Wegen der mit der Wellenlänge wachsenden spersion des Spektrographen ist die Genauigkeit der *Cr*-Kurven sonders groß. Deshalb wurde auch für Chrom eine feinere Unterlung der Energieskala vorgenommen.

c) Aus der Stärke einer auftretenden p-Absorption auf die Anzahl r in diesem Niveau fehlenden Elektronen zu schließen, ist folgenderaßen möglich:

Das Hauptmaximum der Kurve entspricht einem Übergang in das ste freie p-Niveau. Die Größe der Absorption entspricht also 6 fehnden Elektronen. Man bekommt in erster Näherung die Anzahl der hlenden p-Elektronen, die ein vorgelagertes Maximum verursachen, dem man das Verhältnis Höhe des Vormaximums zu Höhe des auptmaximums mit 6 multipliziert. Dieses Verfahren hat in allen llen, bei denen die Verhältnisse schon weitgehend gesichert waren, guter Übereinstimmung geführt.

Vernachlässigt wird hierbei, daß durch das begrenzte Auflösungsrmögen des Spektrographen eine Verbreiterung und Verflachung nes scharfen Maximums eintritt. Außerdem kann eine Substanz

bereits von sich aus ein breiteres und dafür flacheres Maximum zeigen. Es hat sich aber erwiesen, daß man in den meisten Fällen auf eine Korrektur dieser Erscheinungen verzichten kann.

d) Die Festlegung der Elektronenbesetzung erstreckt sich bei den Komplexen der Übergangsmetalle in den meisten Fällen auf die Frage, ob vorzugsweise $3d$ oder $4p$ aufgefüllt wird. Im Gegensatz zur magnetischen Messung, die hier oft kein eindeutiges Ergebnis liefert, kann die Feinstrukturuntersuchung aus dem Auftreten und der Stärke einer $4p$-Absorption die Besetzung dieses Niveaus angeben. Auf gleiche Weise kann zwischen Ionen- und Durchdringungskomplex entschieden werden.

e) Die Frage nach der Wertigkeit des Zentralatoms formuliert man hier vielleicht am besten so: Von welcher Ionisationsstufe des Zentralatoms muß man ausgehen, um die Elektronenkonfiguration des Komplexes zu bekommen?

Kennt man die Anzahl der Elektronen, die von jeder Ligandengruppe ins Zentralatom eingebaut werden, so liefert die magnetische Messung mindestens die Entscheidung, ob die Ausgangsionisationsstufe geradzahlig oder ungeradzahlig war. Durch Kombination der magnetischen Messung mit der Feinstrukturuntersuchung gelingt es in den meisten Fällen, das Besetzungsschema eindeutig festzulegen, so daß rückwärts die Ausgangsionisationsstufe des Zentralatoms bestimmt werden kann.

f) Bei der Aufstellung des Besetzungsschemas nach der Methode von PAULING kommt man bei den meisten Komplexen zu hohen negativen Aufladungen des Zentralatoms. Diese effektive Aufladung wird qualitativ gestützt durch die starke Verschiebung der Absorptionskurven zu kleineren Energien. Die effektive Aufladung erhält man, indem man um das Zentralatom durch die Punkte minimaler Elektronendichte eine Fläche legt und die eingeschlossenen positiven und negativen Ladungen summiert. Bei den meisten Komplexen scheint jedoch ein ausgeprägtes Minimum der Elektronendichte zu fehlen und dafür lediglich eine Verflachung in der Abnahme der Elektronendichte nach außen hin aufzutreten. Dadurch verliert aber der Begriff der effektiven Aufladung seine exakte Grundlage. Deshalb sind die bei den nachfolgenden Besprechungen aufgeführten effektiven Aufladungen mehr qualitativ als quantitativ zu werten.

g) Wahrscheinlich die exakte Beschreibung der Verhältnisse — gegenüber dem einfachen Kästchenschema — bietet die von RUCH[4]

[4] RUCH, S-B. math.-naturwiss. Abt. Bayer. Akad. Wiss. München 20 (1954) 347.

für die *K*-Kantenfeinstruktur ausgebaute molecular-orbital-theory. Eine Diskussion der Kurven hiernach ist für später vorgesehen.

h) Von den über 100 untersuchten Verbindungen kann natürlich im Rahmen dieser Arbeit nur ein Teil besprochen werden. Es wurden die interessantesten und wichtigsten Verbindungen und Komplexgruppen ausgewählt. Bei den nicht erwähnten Substanzen ist es aber bis auf wenige Ausnahmen möglich, in der gleichen Weise den Aufbau des Komplexes zu klären.

IV. Liste der untersuchten Stoffe,

deren Absorptionskurven hier nur zum Teil wiedergegeben werden können und im übrigen im Physikalischen Institut der T. H. München hinterlegt sind.

Chrom

Cr (Metall)
Cr^{+++}
$Cr(NO_3)_3 \cdot x\,H_2O$
$KCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$
$CrBr_3$
$CrCl_3$
$[CrCl_2(H_2O)_4]^+$
$[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2\,H_2O$
$(NH_4)_2Cr_2O_7$
$Cr_2O_7^{--}$
K_2CrO_4
CrO_4^{--}
$Cr(CO)_6$
$C_5H_5Cr(CO)_2(NO)$
$Cr(CN\langle\rangle)_6$
$K_3[Cr(CN)_6]$
$Cr(C_5H_7O_2)_3$
$Cr(S_2C_3H_5O)_3$
$NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$
$[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$
$[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$
$[Cr(C_{12}H_{10})_2]J$
$[Cr(C_6H_6)_2]$-Pikrat
$[Cr(C_{10}H_{12})_2]$-Pikrat
$[Cr(\text{Aminol})_3]Cl_3$

Mangan

Mn (Metall)
Mn^{++}
$MnCl_2$
$MnCl_2 \cdot 6\,H_2O$
$Mn(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$
MnO_2
$KMnO_4$
$Mn(C_5H_7O_2)_3$
$(C_5H_5)Mn(CO)_3$
$Mn(C_5H_5)_2$
$K_3Mn(CN)_6$
$K_3Mn(CN)_5NO$

Eisen

Fe (Metall)
$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$
$(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$
$[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$
$Zn_2[Fe(CN)_6]$
Hämin

Kobalt

Co (Metall)
Co^{++}
$Co(NO_3)_2 \cdot x\,H_2O;\ x > 6$
$Co(C_5H_7O_2)_2$
$Co(C_5H_7O_2)_3$
$CoSO_2 \cdot 3\,H_2O$
$Co(SN)_4$
$[Co(\text{Aminol})_3]SO_4 \cdot CH_3OH$
$[(\text{Aminol-}H)_2Co(SO_4)_{0,5}]$
$[Co(\text{Aminol-}2\,H)]$
$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$
$[Co(NH_3)_4Cl_2]NO_3$
$[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3$
$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$
$[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$
$NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$
$Hg[Co(CO)_4]$
$[Co(CO)_4]_2$
$[C_6H_6Co(CO)]_3$-Pikrat
$[Co(C_5H_5)_2]SCN$
Co-Phtalocyanin
Co^{III}-Dimethylglyoxim

$K_2[Co(SCN)_4]$
$[Co(CN\langle\rangle)_5]ClO_4$
$Co_2(C_5H_5)_5$

Nickel

Ni-Dithiobenzoat
$Ni(SN)_4$
$Ni_2[Fe(CN)_6]$
$[Ni(\text{Aminin})_2]Az_2$
$[Ni(\text{Aminin})_2]SO_4$
$[Ni(\text{Aminin})_2]SO_4 \cdot 3\,H_2O$
$[Ni(\text{Aminin})_2]Br_2$
$[Ni(\text{Aminin})_2]S_2O_6$
$[Ni(\text{Aminol})_2]Az_2$

$[Ni(\text{Aminol})_2]SO_4$
$[Ni(\text{Aminol})_2](CCl_3COO)_2$

Kupfer

Cu (Metall)
$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$
$CuCO_3$
$Cu(C_2H_3O_2)_2$
$[Cu(NH_3)_4]SO_4$
$K_3[Cu(CN)_4]$
$[Cu(C_2H_5)_2N(CH_2)_2O]_2Cl_2$
$[Cu(C_4H_9)_2N(CH_2)_2O]_2Br_2$
$[(\text{Aminol})_2CuSO_4]$

Zink

Zn (Metall)
ZnS (technisch)
ZnS (rein)
Zn-Oxychinolat
$K_2[Zn(CN)_4]$
$Zn_2[Fe(CN)_6]$
Zn^{++}
$ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$
$Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2\,H_2O$
$Zn(C_2O_4)$
$Zn(C_6H_5)_2$
$Zn(C_5H_7O_2)_2$

V. Ionenverbindungen und Einzeluntersuchungen von Komplexen

1. Absorptionskurven der Ionen

Wäßrige Lösungen von *Zn*-, *Cu*- und *Ni*-Salzen wurden bereits von BEEMAN und Mitarbeitern[1] untersucht. Dabei ergab sich folgendes:

a) Die Absorptionskurve ist unabhängig von der Konzentration der Lösung.

b) Die Absorptionskurve hängt bei den einfachen Salzen nur vom Kation ab; es ist also gleichgültig ob man z. B. eine Lösung des Sulfats oder des Nitrats verwendet.

Aus beiden Punkten folgt, daß z. B. eine wäßrige Lösung von $Cu(SO_4)$ eine Absorptionskurve liefert, die dem Cu^{++} zuzuordnen ist.

Die Messungen wurden auf die Ionen der Elemente *Cr* bis *Zn* ausgedehnt.

Die Diskussion der Kurven sei an der Abb. 1 erläutert.

Co^{++} hat die Elektronenbesetzung $3d^7$, d. h. $4p$ ist unbesetzt. Die Stelle stärkster Absorption ist also $4p$ zuzuordnen und liegt bei 16 eV. $5p$ und die höheren p-Niveaus können nicht mehr aufgelöst werden, sondern ergeben zusammen ein breites Absorptionsmaximum bei 29 eV.

Berechnet man aus den optischen Termwerten den Abstand $4p$–$5p$, so ergibt sich ein Wert von etwa 12 eV, der mit der hier beobachteten Differenz von 13 eV recht gut übereinstimmt.

Da der beobachtete Abstand der Differenz $4p$—$5p$ + höhere p ntspricht, wird er im allgemeinen etwas über dem berechneten Wert iegen.

Der Nullpunkt der Energieskala ist nach der $3d$-Absorption des Ietalls festgelegt. Um das $4p$-Maximum des Ions berechnen zu

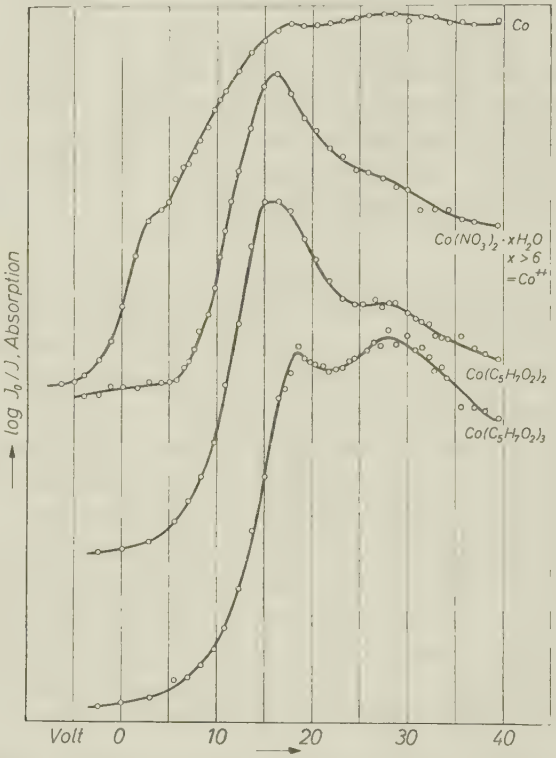


Abb. 1. Absorptionskurven verschiedener *Co*-Verbindungen

können, hat BEEMAN einen Kreisprozeß angegeben, der auf die ntersuchten Lösungen angewandt wurde.

Die Berechnung nach diesem Kreisprozeß liefert für die Lage des p-Maximums von Co^{++} 15,5 eV, der beobachtete Wert liegt in guter Übereinstimmung bei 16 eV.

Bei der Berechnung der $4p$-Lage und des $4p$—$5p$-Abstandes treten Fehler auf. Zunächst werden vereinfachende Annahmen bzw. Vernachlässigungen gemacht, außerdem sind die benötigten optischen

Termwerte nicht alle bekannt. Die fehlenden Terme wurden aus den Daten anderer Elemente mit Hilfe des KOSSEL-SOMMERFELDschen-Verschiebungssatzes berechnet, wodurch ein zusätzlicher Fehler in die Rechnung kam. Aus der Vielzahl der für ein Niveau vorhandenen Terme, die in der Röntgenabsorptionskurve insgesamt nur ein Maximum liefern, wurde ein mittlerer Wert ausgesucht. Aus allen angeführten Gründen folgt, daß die berechneten Werte ungefähr auf $\pm$ 1 Volt genau sind.

Aber auch die beobachteten Werte können wegen der Breite der Absorptionsmaxima nur auf etwa $\pm$ 0,5 bis 1 Volt, je nach der Halbwertsbreite, angegeben werden.

Wie man aus den nachfolgenden Tabellen sieht, stimmen berechnete und beobachtete Werte recht gut überein.

I. *Abstand 4p—5p*

Ion	theoretisch	beobachtet
Cr^{+++}	14 eV	10 eV
Mn^{++}	12 eV	13 eV
Fe^{++}	11 eV	13 eV
Fe^{+++}	15 eV	12 eV
Co^{++}	12 eV	13 eV
Ni^{++}	12 eV	15 eV
Cu^{++}	12 eV	15 eV
Zn^{++}	13 eV	14 eV

II. *Lage des 4p-Niveaus*

Ion	theoretisch	beobachtet
Cr^{+++}	21 eV	20 eV
Mn^{++}	14 eV	14 eV
Fe^{++}	14 eV	14,5 eV
Fe^{+++}	23 eV	22 eV
Co^{++}	15,5 eV	16 eV
Ni^{++}	17,5 eV	17,5 eV
Cu^{++}	16,5 eV	17 eV
Zn^{++}	7,5 eV	8,5 eV

Daß der beobachtete Wert über dem berechneten liegt, wurde bereits oben am Beispiel des Co^{++} begründet. Die Abweichungen bei den 3-wertigen Ionen kann man folgendermaßen deuten: Durch die höhere Ladung des Ions tritt eine stärkere Hydratation ein. Diese

bewirkt eine Verschiebung hauptsächlich des weiter außen liegenden $5p$-Niveaus. Die Annahme, daß sich die Ionen in Lösung wie freie Atome verhalten, ist hier nicht mehr so gut erfüllt wie bei den 2-wertigen Ionen.

Auch hier kann der oben erwähnte Hydratationseffekt bewirken, daß bei den 3-wertigen Ionen der berechnete Wert über dem beobachteten liegt.

Eine Abwandlung erfährt der Kreisprozeß nur bei der Rechnung für Zn^{++}, da dort $3d$ besetzt ist. Da aber dort der Nullpunkt der Energieskala der beginnenden $4s$-Absorption des Metalls entspricht, kann man statt $3d$ im Kreisprozeß die Werte für $4s$ einsetzen.

2. Einfache Ionenverbindungen

Die Absorptionskurven der einfachen Ionenverbindungen ähneln sehr der Absorptionskurve des entsprechenden Kations in wäßriger Lösung. Man erkennt dies sehr gut aus den unteren 4 Kurven der nachstehenden Abbildung. Weiterhin sieht man, daß die oberste Kurve abweicht, d. h. die Zn-Atome sind nicht rein ionogen an den Komplex gebunden. Diese Folgerung wird später noch genauer begründet. Wie bei der Absorptionskurve des Ions sind auch bei den einfachen Ionenverbindungen die Hauptmaxima $4p$, die 10 bis 15 eV höher liegenden breiten Maxima $5p$ + höheren p zuzuordnen.

Im Gegensatz zur Absorptionskurve des Ions weisen die Kurven der Ionenverbindungen oft schwache Vormaxima auf, wie z. B. in Abb. 2 (S. 54) das $Zn(C_2H_3O_2)_2$. Die Deutung dieser Vormaxima ist noch unsicher. Zwei Erklärungen sind möglich:

1. Die Vormaxima entstehen durch Aufspaltung des $4p$-Niveaus im Kristallfeld.

2. Die Vormaxima entstehen durch verbotene Übergänge. Dabei müßte es sich um Übergänge handeln in Niveaus, die unterhalb von $4p$ liegen, also um $3d$ und $4s$.

Zu 1. Die Aufspaltung der Terme im Kristallfeld müßte groß sein gegen die Multiplettaufspaltung, denn letztere liegt bereits beim freinen Ion vor und wird — wie die Absorption der wäßrigen Lösungen zeigt — nicht aufgelöst. Nach BETHE dürfen aber im Kristallfeld kubischer Symmetrie die p-Terme nicht aufspalten. Es weisen jedoch auch Ionenverbindungen, die kubisch kristallisieren, diese Vormaxima auf. Außerdem spricht gegen diese Annahme, daß die Vormaxima

teilweise bis 10 eV vom Hauptmaximum entfernt sind. Eine Aufspaltung des $4p$-Terms von 10 eV läge aber oberhalb der bisher für andere Verbindungen berechneten Werte.

Zu 2. Bei der Annahme von verbotenen Übergängen könnte man erwarten, daß der Vergleich mit den optischen Termen für das freie

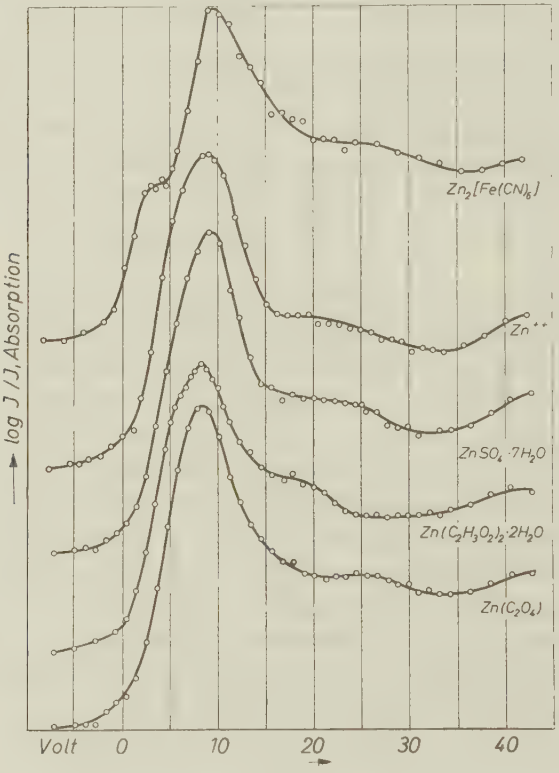


Abb. 2. Ionenverbindungen von *Zn*

Ion eine annähernde Übereinstimmung liefert. Es zeigt sich nun, daß dies nur bei wenigen Salzen der Fall ist. Die Aufspaltung des $3d$-Niveaus im Kristallfeld beliebiger Symmetrie würde jedoch diese Diskrepanz erklären. Außerdem wären für die aufgespalteten Terme die Auswahlregeln nicht mehr streng gültig, was das Auftreten ursprünglich verbotener Übergänge bekräftigen würde.

Eine Klärung dieses Sachverhaltes wird im Rahmen einer zur Zeit laufenden Diplomarbeit versucht. Dazu könnte eine weitere Erscheinung nützlich sein, die zunächst nur an $MnCl_2$ beobachtet wurde:

Mit wachsendem Kristallwassergehalt verschiebt sich $4p$ vom wasserfreien $MnCl_2$ bis zur wäßrigen Lösung um 2,5 Volt nach höheren Energien (vgl. Abb. 3). Die Verbindung mit $4H_2O$ wurde bereits früher[1] gemessen und paßt sich gut ein.

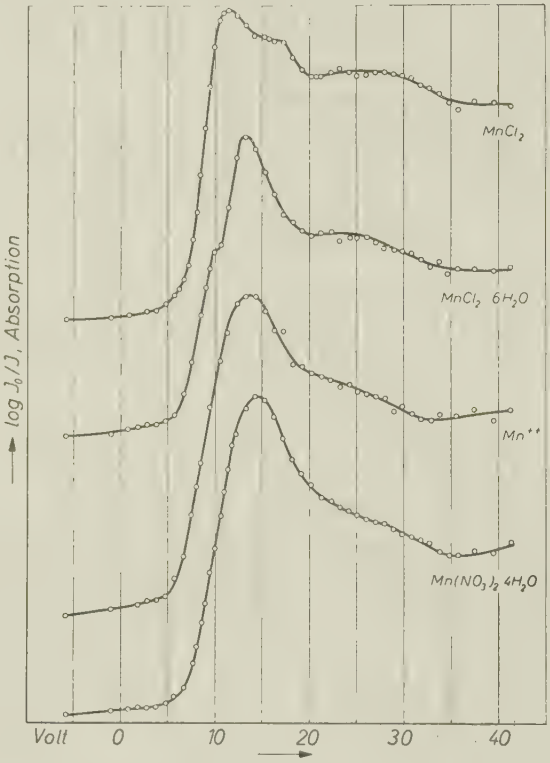


Abb. 3. Ionenverbindungen von *Mn*

3. Einfluß von Verunreinigungen

Während es meistens möglich ist, Ionenverbindungen in sehr reinem Zustand herzustellen, bereitet dies bei einigen Komplexen erhebliche Schwierigkeiten. Es ist also zunächst festzustellen, inwiefern die Absorptionskurve durch Verunreinigungen verfälscht wird und wie man eventuell aus der verfälschten Kurve auf die Absorptionskurve der reinen Verbindung schließen kann.

Dabei sind 2 Fälle zu unterscheiden:

a) Verunreinigungen durch fremde Elemente

Unter diesem Begriff seien alle die Verunreinigungen zusammengefaßt, die andere Elemente enthalten. Als Beispiel diene *ZnS*, welches einmal im reinen Zustand, das andere Mal als sogenanntes technisches *ZnS* gemessen wurde. Technisches *ZnS* enthält etwa 10% Verunreinigungen wie z. B. Schwefel, andere Metalle und Elemente. Da aber die *K*-Kanten dieser Beimengungen alle weit weg von der hier untersuchten *Zn*-Kante liegen, liefert dieser Störanteil nur eine über den ganzen Meßbereich konstante Absorption. Dadurch wird zwar der Kontrast der Kurve verschlechtert, nicht aber ihre Form beeinflußt. Wie man auch aus der nebenstehenden Abbildung 4 sieht, sind beide Kurven völlig gleich.

Voraussetzung für diese Überlegung ist natürlich, daß die Fremdelemente nicht die chemischen Bindungsverhältnisse verändern.

b) Eigen-Verunreinigungen

Damit seien Verunreinigungen bezeichnet, die dasselbe Element wie das zu untersuchende Zentralatom enthalten. Diese Störanteile können von der Herstellung oder von einer Zersetzung des Komplexes in der Zeitspanne von der Herstellung bis zur Absorptionsmessung kommen. Als Beispiel sei das $[Co(CO)_4]_2$ angeführt. Unter der Annahme einer *Co-Co*-Bindung besäße der Komplex Edelgaskonfiguration, dürfte also keine $4p$-Absorption zeigen. Die Messung I wurde an einer Substanz mit einem Reinheitsgrad von etwa 90% durchgeführt, und wie man aus der Abbildung 5 sieht, ergibt sich bei 3 eV eine Absorption, deren Stärke einem fehlenden $4p$-Elektron pro *Co*-Atom entspricht. Da aber als Zersetzungsprodukt $[Co(CO)_3]_2$ auftreten kann, bei dem eine starke $4p$-Absorption möglich ist, lag der Verdacht nahe, daß das bei 3 eV liegende Vormaximum durch Verunreinigungen verursacht würde. Die Messung II einer frisch sublimierten Substanz von wesentlich höherem Reinheitsgrad ergab zwar ein Verschwinden des bei 13 eV liegenden Knickes, jedoch keine Abschwächung der $4p$-Absorption, die somit auch für die vollkommen saubere Verbindung charakteristisch ist.

Damit ist gezeigt, wie man aus der Untersuchung einer Verbindung, die in zwei verschiedenen Reinheitsgraden vorliegt, auf die Absorptionskurve des reinen Komplexes extrapolieren kann.

4. Messungen bei tiefen Temperaturen

Die meisten optischen Absorptionslinien verschärfen sich mit abnehmender Temperatur. Im allgemeinen ist die Halbwertsbreite unfähr der Wurzel aus der absoluten Temperatur proportional. Außern tritt neben der Verbreiterung oft eine Verschiebung der Absorpnslinien auf.

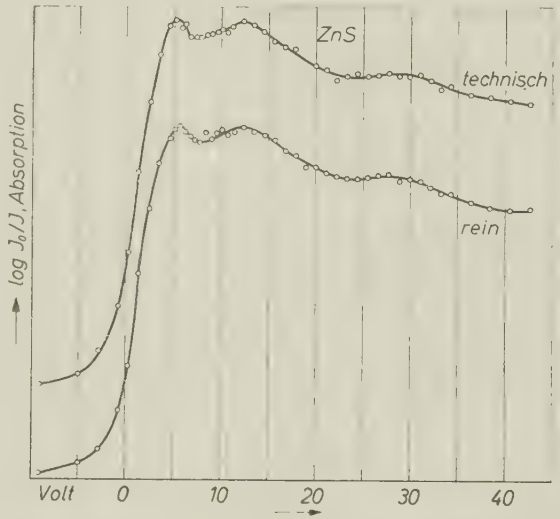


Abb. 4. *ZnS* in zwei verschiedenen Reinheitsgraden

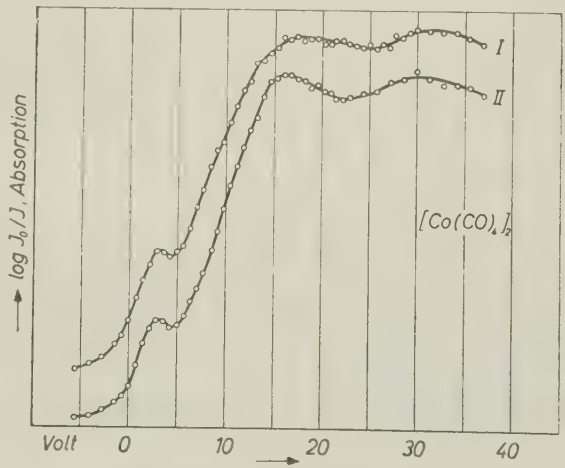


Abb. 5. $[Co(CO)_4]_2$ in zwei verschiedenen Reinheitsgraden

Es lag nun nahe zu prüfen, ob auch bei den Röntgenabsorptionsspektren analoge Erscheinungen auftreten. Die bisher festgestellte Temperaturabhängigkeit wurde mit wesentlich kleinerer Dispersion untersucht und bezieht sich hauptsächlich auf den Bereich oberhalb 25 eV, der hier nicht betrachtet wird.

Es wurden bei den Temperaturen $+23\,^{\circ}C$ und $-183\,^{\circ}C$ gemessen das reine Metall, ein Komplex, dessen Absorptionskurve weitgehend dem Cr^{+++}-Ion ähnelt, und ein reiner Durchdringungskomplex. Wie die nebenstehende Abbildung zeigt, ergibt sich bei keiner der drei Substanzen eine Temperaturabhängigkeit. Das läßt sich folgendermaßen erklären: Ein Absorptionsmaximum erfaßt hier ein ganzes Band. Nach dem Bändermodell ist die Bandbreite, abgesehen von den Gitterschwingungen, unabhängig von der Temperatur. Die von den Gitterschwingungen herrührende Verbreiterung übersteigt aber nicht 0,1 eV.

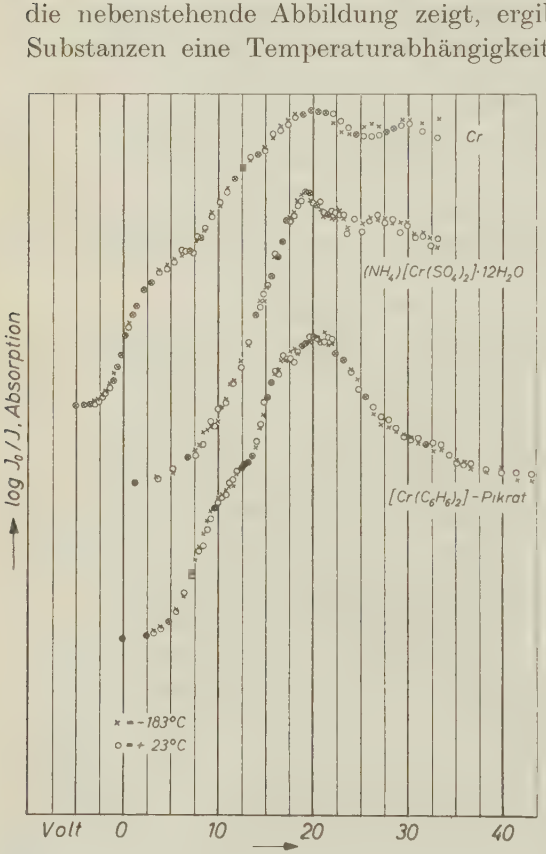


Abb. 6. *Cr*-Metall und *Cr*-Verbindungen bei $+23\,^{\circ}C$ und $-183\,^{\circ}C$

Die durchgeführte Überlegung erstreckt sich natürlich nur auf Substanzen, deren Elektronenkonfiguration sich nicht mit der Temperatur ändert.

Der nachfolgende zweite Teil dieser Arbeit behandelt die wichtigsten der untersuchten Komplextypen.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule

bitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 10, S. 59—82 (1957)

Die *K*-Kanten-Feinstruktur von Komplexen der Übergangselemente Chrom bis Zink
(Teil II)

Von

KLAUS BÖKE

Mit 13 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 26. 7. 1956)

Von den untersuchten Komplexen werden die Gruppen der Carbonyle und anokomplexe ausführlich diskutiert, bei den anderen Gruppen nur die chtigsten Verbindungen näher erläutert. Als Grundlage dient das Kästchen-hema, das ähnlich wie bei den magnetischen Messungen auch hier in guter bereinstimmung mit dem Experiment steht, obwohl es den wahren Sachverhalt her nur roh wiedergibt. Eine Diskussion der Ergebnisse unter Verwendung r Theorie der Molekülniveaus ist für später vorgesehen.

I. Einleitung

Im ersten Teil der Arbeit (Seite 45—58) wurde zunächst die Entstehung der Feinstruktur und die Auswertung der Meßkurven erläutert. Er enthält weiterhin eine Liste der insgesamt untersuchten Stoffe und eine Diskussion der Absorptionskurven von Ionenverbindungen und einzelnen Komplexen.

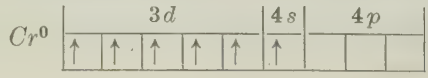
Im zweiten Teil sollen nun die Absorptionskurven der wichtigsten Komplextypen besprochen werden.

II. Die verschiedenen Komplexgruppen

1. Die Carbonyle

a) Chromcarbonyl $Cr(CO)_6$

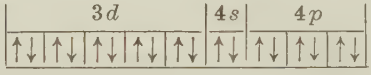
Mit der Annahme, daß jeder Ligand mit dem Zentralatom durch ne echte Atombindung verbunden ist, läßt sich auf folgende Weise as Besetzungsschema für diesen Komplex gewinnen: Da die *CO*-ruppen nullwertig sind, gehen wir vom neutralen *Cr* aus:



Nun gibt jede *CO*-Gruppe ein Elektron an das Zentralatom ab. Diese Elektronen werden so eingebaut, daß mindestens so viel ungepaarte Elektronen verbleiben, wie Liganden gebunden werden sollen. Man erhält so ein negatives Zentralion mit der Besetzung:



Da nun jedes dieser verbleibenden ungepaarten Elektronen mit einem Elektron einer *CO*-Gruppe eine Atombindung bildet, ergibt sich für den Komplex folgendes Besetzungsschema:



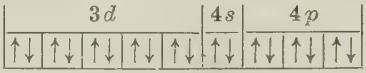
Dieses Besetzungsschema erklärt zunächst den Diamagnetismus dieses Komplexes, der durch magnetische Messungen bewiesen ist. Eine weitere Stütze erfährt dieses Schema durch die in Abb. 1 wiedergegebene Absorptionskurve. Das Hauptmaximum entspricht dem ersten freien p-Niveau, als $5p$. Eine $4p$-Absorption müßte zwischen 0 und 10 Volt liegen. Diese beiden dort auftretenden Vormaxima würden ihrer Stärke nach aber höchstens einem fehlenden $4p$-Elektron entsprechen. Das stünde aber in Widerspruch zu dem gefundenen Diamagnetismus des Komplexes. Da die beiden Vormaxima von keiner $4p$-Absorption herrühren können, muß somit das $4p$-Niveau in Übereinstimmung mit dem Besetzungsschema voll aufgefüllt sein.

Die Vormaxima müssen daher von verbotenen Übergängen nach $5s$ bzw. $4d$ herrühren. Inwiefern eine Beeinflussung durch das Kristallfeld vorliegt, wird in nächster Zeit an gasförmigen Proben untersucht.

Aus der Bildung des Besetzungsschemas ergibt sich, daß man dem Zentralion im Komplex eine effektive Aufladung von -6 zuschreiben muß. Je negativer aber ein Ion geladen ist, um so mehr muß sich seine Absorptionskurve nach links, also zu kleineren Energien verschieben. Auch diese Aussage steht nicht in Widerspruch zur Lage der Absorptionskurve, denn $5p$ liegt hier bei 17 Volt, während Cr^{+++} die $5p$-Absorption bei 30 Volt aufweist. $5p$ hat sich also um über 10 Volt nach links verschoben, so daß es jetzt bei niedrigeren Energien liegt als das $4p$-Niveau des positiven Ions.

b) *Eisencarbonyl* $Fe(CO)_5$ (gemessen von KAUER)

Analog zu a) ergibt sich folgendes Besetzungsschema:



Daraus kann man entnehmen:

Der Komplex muß diamagnetisch sein, es darf keine $4p$-Absorpn auftreten, die effektive Aufladung des Zentralions muß -5 beagen. Der Diamagnetismus wurde durch magnetische Messungen

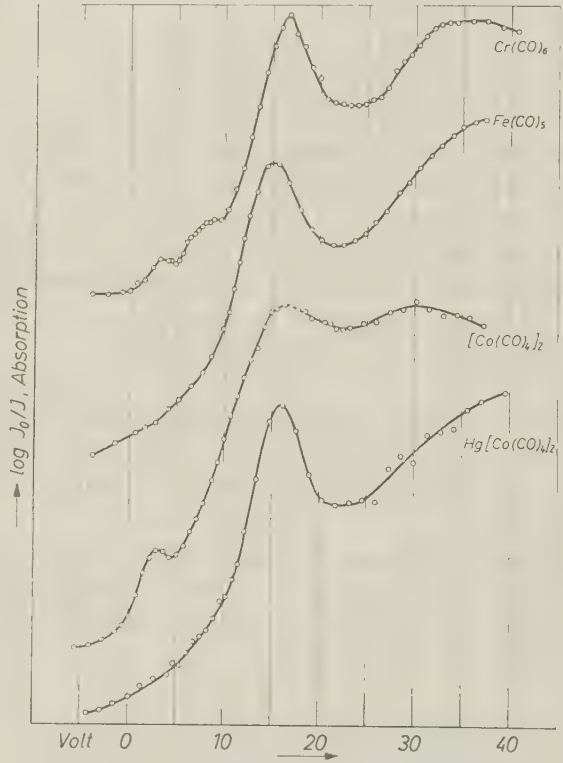


Abb. 1. Absorptionskurven der Carbonyle

bestätigt, das Fehlen einer $4p$-Absorption läßt sich aus der Absorpionskurve erkennen. Auch die negative Aufladung wird durch die Lage von $5p$ bei 15 Volt (gegenüber 27 Volt bei Fe^{++}) bestätigt. Daß $5p$ noch weiter links liegt als beim Chromcarbonyl, obwohl die negative Aufladung geringer ist, liegt daran, daß die Besetzungsgrenze bei beiden

Metallen und damit der Nullpunkt beider Energieskalen verschieden ist. Der flach auslaufende Teil der Absorptionskurve zwischen 0 und 10 Volt dürfte wie beim $Cr(CO)_6$ von 2 Vormaxima herrühren.

c) Cobaltcarbonyl $[Co(CO)_4]_2$

Ausgehend vom neutralen *Co*-Atom mit der Elektronenbesetzung:



werden von den *CO*-Gruppen Elektronen eingebaut und man erhält für jeden Kern die Konfiguration:



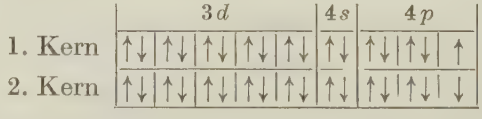
Man sieht, daß in $4p$ ein ungepaartes Elektron verbleibt. Die magnetischen Messungen zeigen aber, daß die Substanz diamagnetisch ist. Dies läßt zwei Deutungen zu:

1. Zwischen den beiden Kernen tritt noch eine *Co-Co*-Bindung auf, wodurch jedes der beiden *Co*-Atome Edelgaskonfiguration aufweisen



würde. Nach dieser bisher vertretenen Ansicht dürfte sich keine $4p$-Absorption zeigen. Die Absorptionskurve besitzt aber bei 3 Volt ein Vormaximum, dessen Stärke genau einem fehlenden $4p$-Elektron pro *Co*-Atom entspricht.

2. Sind die beiden Momente der beiden Kerne gleichgroß und entgegengesetzt gerichtet, so ist das resultierende magnetische Moment Null und der ganze Komplex diamagnetisch. Es ergibt sich dann für das Doppelmolekül die Konfiguration:



Da aber die Röntgenabsorption unabhängig von der Spinorientierung der Elektronen ist, muß die Absorptionskurve ein $4p$-Vormaximum aufweisen, dessen Stärke zwei fehlenden Elektronen pro Doppelmolekül, also einem fehlenden $4p$-Elektron pro *Co*-Atom entspricht. Dies ist aber gerade das experimentelle Resultat. Hier ist allerdings

hts ausgesagt, wie jede *CO*-Gruppe ihre 2 Elektronen in die beiden rne einbaut, also wie die beiden Kerne aneinander gebunden sind. Die 2. Deutung gibt also sowohl die magnetische Messung wie auch Feinstruktur der *K*-Kante richtig wieder.

Die effektive Aufladung des Zentralions von −4 für jeden der den Kerne äußert sich auch hier wieder in einer starken Verschiebung Kurve zu niedrigeren Energien, wie der nachfolgende Vergleich mit .. Co^{++} zeigt:

Co^{++} $4p$ bei 16 Volt, $5p$ bei 29 Volt
Co^{4-} $4p$ bei 3 Volt, $5p$ bei 16 Volt

d) Quecksilbercobaltcarbonyl $Hg[Co(CO)_4]_2$

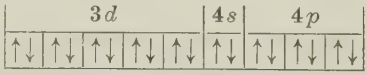
Die Messung dieser Substanz war schon rein experimentell sehr ressant. Quecksilber besitzt relativ zu *Co* eine hohe Ordnungszahl absorbiert deshalb über den ganzen *Co*-Meßbereich den Hauptteil einfallenden Intensität. Es war nun die Frage, ob unter diesen unstigen Umständen überhaupt eine Feinstrukturuntersuchung der Kante möglich ist. Wie man aus der Abb. 1 erkennen kann, streuen ar die Meßpunkte mehr als bei den anderen Substanzen, trotzdem die Güte der Absorptionskurve durchaus befriedigend.

Auch hier sei die Elektronenbesetzung nur für einen der beiden -Kerne betrachtet:

Den Ausgangspunkt bildet hier das Co^{-1}



Nach dem Einbau der 8 Elektronen von den 4 *CO*-Gruppen ergibt h die Besetzung:



Der aus dem Schema folgende Diamagnetismus ist nachgewiesen. ıß keine $4p$-Absorption auftritt, zeigt die Absorptionskurve. Die rflachung der Kurve zwischen 0 und 10 Volt dürfte wieder auf „ver- tene" Übergänge zurückzuführen sein.

Die effektive Aufladung von −5 gegenüber −4 beim $[Co(CO)_4]_2$ üßte bewirken, daß das $5p$-Maximum noch weiter nach links ver- hoben wird. Tatsächlich ergibt sich eine Verschiebung zu kleineren nergien von etwa 0,5 bis 1 Volt. Daraus läßt sich erkennen, daß bei

wachsender negativer Aufladung die Verschiebung — verglichen mi den Verschiebungen bei verschiedener positiver Aufladung — seh klein ist.

Die Untersuchung der Carbonyle ergab zusammengefaßt:

1. Die Absorptionskurven sind in Lage und Form weitgehend ein ander ähnlich.
2. Die aufgestellten Besetzungsschemata erklären sowohl die magne tischen Eigenschaften, wie auch die Formen der Absorptions kurven.
3. Die bei der Aufstellung der Besetzungsschemata erhaltene nega tive Aufladung der Kerne von −4 bis −6 erklärt die starke Ver schiebung der Absorptionskurven nach kleineren Energien.

2. Die Cyanokomplexe

von:

a) Zink $K_2[Zn(CN)_4]$

Das Besetzungsschema dieses Komplexes ergibt sich, indem man in das Zn^{++} 8 Elektronen einbaut, und man erhält:

$3d$					$4s$	$4p$		
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Da alle Elektronen gepaart sind, muß der Komplex diamagnetisch sein, was die magnetischen Messungen auch bewiesen. Das in der Absorptionskurve bei 3 Volt auftretende Vormaximum könnte seiner Lage nach durchaus einem Übergang nach $4p$ entsprechen, was im Widerspruch zum angegebenen Besetzungsschema stünde. Die Stärke dieser Vorabsorption würde jedoch verlangen, daß in $4p$ genau ein Elektron fehlt. Wenn aber $4p$ nur mit 5 Elektronen besetzt wäre, müßte ein Elektron ungepaart sein und der Komplex dürfte nicht den experimentell nachgewiesenen Diamagnetismus zeigen. Demzufolge kann das Vormaximum nicht von einem Übergang nach $4p$ herrühren, d. h. $4p$ ist in Übereinstimmung mit dem Besetzungsschema voll aufgefüllt.

Damit ist noch nicht geklärt, wovon diese Vorabsorption bei 3 Volt herrührt. Auch hier gibt es wie bei den einfachen Ionenverbindungen 2 Deutungsmöglichkeiten:

1. Da der Komplex tetraedrisch gebaut ist, könnte das $5p$-Niveau aufspalten, denn im Kristallfeld nicht-kubischer Symmetrie spalten auch die p-Terme auf.

2. Das Vormaximum entsteht durch verbotene Übergänge nach $5s$ bzw. f, da durch das Kristallfeld die Auswahlregeln abgeschwächt werden.

Eine Entscheidung, welche der beiden Deutungen, oder ob beide Deutungen richtig sind, läßt sich zur Zeit noch nicht treffen.

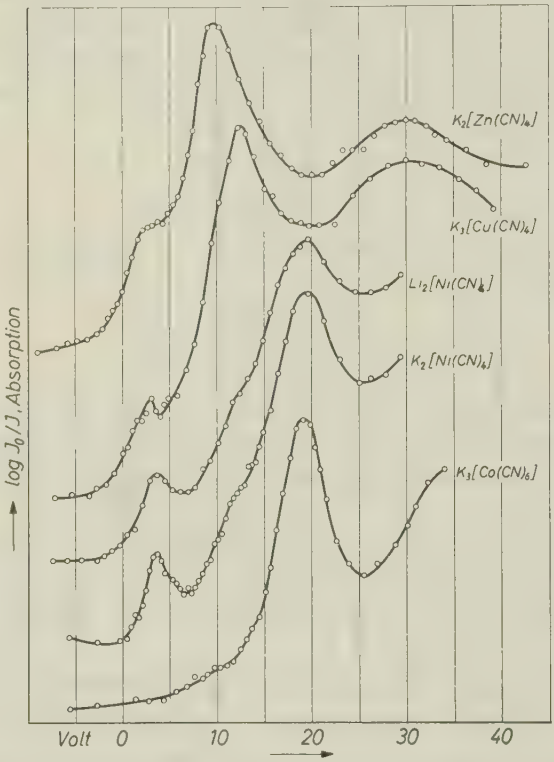


Abb. 2. Absorptionskurven der Cyanokomplexe der Elemente *Co* bis *Zn*

Daß das $5p$-Maximum bereits bei 10 Volt auftritt, ist darauf zurückzuführen, daß beim neutralen Zink die Besetzungsgrenze und damit der Nullpunkt der Energieskala viel näher am $5p$-Niveau liegt als bei den anderen Übergangsmetallen mit Ausnahme von Kupfer.

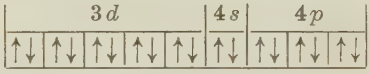
Die effektive Aufladung von -2 äußert sich in einer Verschiebung von $5p$ um 13 Volt gegenüber Zn^{++} zu kleineren Energien.

Ein sehr schönes Ergebnis lieferte die Untersuchung der *Zn*-Kante im Komplex $Zn_2[Fe(CN)_6]$. Die Absorptionskurve gleicht bis 10 Volt der des $Zn(CN)_4^{--}$ — Komplexes, oberhalb 10 Volt der des Zn^{++}-Ions (vgl. hierzu Abb. 2 Teil I). Das läßt erkennen, daß das Zink nicht

rein ionogen an den Eisenkomplex gebunden ist, sondern weitgehend in den Komplex mit einbezogen wird. Dies deckt sich mit der neueren Auffassung des Komplexes vom chemischen Gesichtspunkt, nach der das *Zn* über Stickstoffbrücken an den Komplex gebunden ist. Da aber andererseits die Absorptionskurve oberhalb 10 Volt mit der des Zn^{++} übereinstimmt und die *Fe*-Kante dieses Komplexes die gleiche Form wie bei $K_4[Fe(CN)_6]$ besitzt, kann das *Zn* nicht vollständig in den Cyanokomplex einbezogen werden. Der wahre Sachverhalt dürfte durch die Formel $Zn[ZnFe(CN)_6]$ wiedergegeben werden.

b) Kupfer $K_3[Cu(CN)_4]$

Baut man in das Cu^+ 8 Elektronen ein, so erhält man als Besetzung des Komplexes:



In Übereinstimmung mit dem Schema ist die Substanz diamagnetisch. Die Aussagen über die Vorabsorption bei 3 Volt und über die Lage der Absorptionskurve können vollständig aus Abschnitt a) übernommen werden.

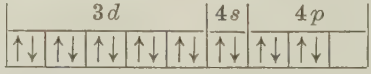
Der effektiven Aufladung von −3 entspricht eine Verschiebung des 5*p*-Niveaus um 19 Volt gegenüber Cu^{++}.

Der Komplex $Cu_2(CN)_4^{--}$ wurde bereits von BEEMAN[1] gemessen.

c) Nickel $Li_2[Ni(CN)_4]$; $K_2[Ni(CN)_4]$ (gemessen von KAUER)

Die Gleichartigkeit beider Kurven zeigt, daß die Absorptionskurve praktisch nur vom Bau des Komplexes abhängt, sofern wie hier *Li* und *K* nur rein ionogen an den Komplex gebunden sind. Die Richtigkeit dieser Aussage wurde noch an mehreren anderen Verbindungen bestätigt.

Unter Benutzung der Tatsachen, daß dieser Komplex diamagnetisch ist und eine planare Struktur besitzt, ergibt sich für das Besetzungsschema (vgl. $Ni(\text{Aminin})_2^{++}$ Seite 79):



[1] BEEMAN und FRIEDMANN, Physic. Rev. **56** (1939) 392; BEEMAN und BEARDEN, Physic. Rev. **61** (1942) 455; HANSON und BEEMAN, Physic. Rev. **76** (1949) 118; MITCHELL und BEEMAN, J. chem. Physics, **20** (1952) 1298.

Es muß also eine $4p$-Absorption auftreten, deren Stärke zwei fehlenden Elektronen entspricht. Das bestätigt die Absorptionskurve durch die bei 3 Volt auftretende Vorabsorption.

Die durch den Einbau von 4 Elektronen in das Ni^{++} entstandene negative Aufladung von -2 äußert sich wiederum in einer Verschiebung nach kleineren Energien:

Ni^{++} $4p$ liegt bei 17,5 Volt, $5p$ bei 33 Volt
Ni^{2-} $4p$ liegt bei 3,5 Volt, $5p$ bei 19,5 Volt

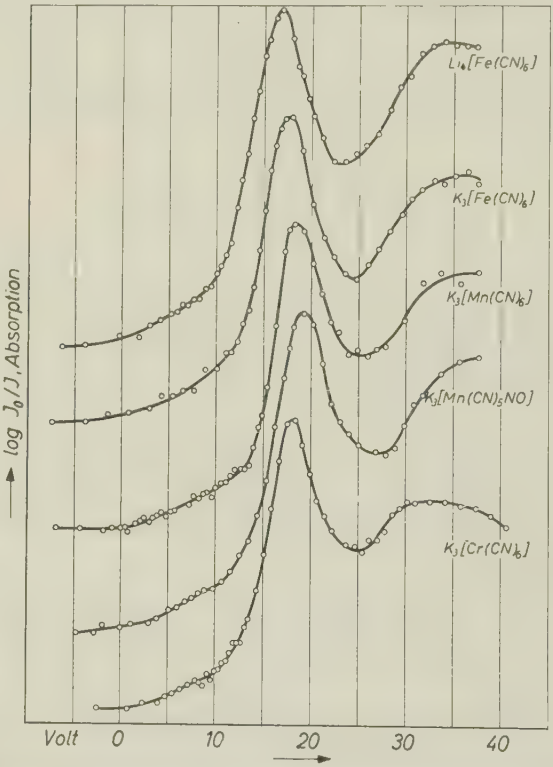
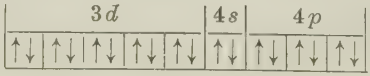


Abb. 3. Absorptionskurven der Cyanokomplexe der Elemente *Cr* bis *Fe*

d) Kobalt $K_3[Co(CN)_6]$ (gemessen von KAUER)

Das Besetzungsschema ergibt sich, indem man in Co^{+++} 12 Elektronen einbaut:



Der Diamagnetismus des Komplexes wurde experimentell bestätigt. Das Fehlen einer $4p$-Absorption beweist die Absorptionskurve.

Die negative Aufladung des Zentralions von -3 ergibt eine Verschiebung von $5p$ um 10 Volt nach links.

Bei diesem Komplex tritt, wie bei den folgenden, zwischen 0 und 13 Volt eine Verflachung der Absorptionskurve auf. Diese Verflachung wird am Schluß des Abschnitts über Cyanokomplexe noch näher besprochen.

e) Eisen $Li_4[Fe(CN)_6]$; $K_3[Fe(CN)_6]$ (gemessen von KAUER)

1. $Li_4[Fe(CN)_6]$

Ausgehend von Fe^{++} erhält man bei Hinzufügung von 12 Elektronen die Besetzung:

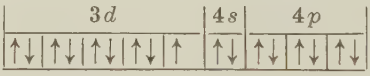


Der Komplex ist diamagnetisch und darf keine $4p$-Absorption zeigen in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund.

Die effektive Aufladung ist -4 und die Verschiebung von $5p$ nach kleineren Energien beträgt relativ zu Fe^{++} 10,5 Volt.

2. $K_3[Fe(CN)_6]$

Das Besetzungsschema erhält durch Einbau von 12 Elektronen ins Fe^{+++}-Ion die Form:



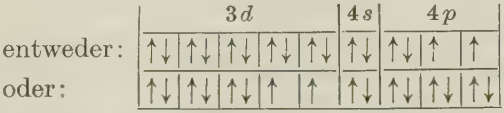
Der Komplex besitzt ein ungepaartes Elektron und darf keine $4p$-Absorption zeigen in Übereinstimmung mit dem Experiment. Der Wert von 2,3 BOHRschen Magnetonen, der um 0,5 zu hoch liegt, ist darauf zurückzuführen, daß das Bahnmoment einen wesentlichen Beitrag zum Gesamtmoment liefert. Die effektive Aufladung ist -3 und die Verschiebung von $5p$ nach links beträgt relativ zu Fe^{++} 10 Volt.

Wie bei den Kobaltcarbonylen sieht man auch hier, daß bei Erhöhung der negativen Aufladung nur noch eine kleine Verschiebung der Kurve auftritt.

f) Mangan $K_3[Mn(CN)_6]$; $K_3[Mn(CN)_5NO]$

1. $K_3[Mn(CN)_6]$

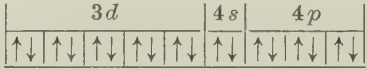
Baut man in das Mn^{+++}-Ion 12 Elektronen ein, so ergibt sich für den Komplex die Besetzung:



Da die Absorptionskurve keine $4p$-Absorption zeigt, muß das zweite Besetzungsschema richtig sein. Die magnetische Messung würde allein nicht ausreichen, die Besetzung festzulegen, da beide Schemata zwei ungepaarte Elektronen enthalten. Der negativen Aufladung des Zentralions von -3 entspricht die Verschiebung von $5p$ um 9 Volt gegenüber Mn^{++} zu kleineren Energien.

2. $K_3[Mn(CN)_5NO]$

Hier muß man in das Mn^{+} 12 Elektronen einbauen und man erhält:



In Übereinstimmung mit dem Besetzungsschema zeigt die Absorptionskurve keine $4p$-Absorption. Die Verschiebung von $5p$ nach links ist hier trotz der negativen Aufladung von -4 sogar um 0,5 Volt geringer als bei 1., was wiederum wie bei den Cyanokomplexen des Eisens und bei den Kobaltcarbonylen auf eine gewisse Sättigungserscheinung hinweist.

Der Vergleich beider Kurven ergibt eine große Ähnlichkeit, d. h. durch den Ersatz einer CN-Gruppe durch NO hat sich der Charakter des Komplexes — zumindest in bezug auf die Besetzung und Lage der p-Niveaus — nicht wesentlich geändert.

g) Chrom $K_3[Cr(CN)_6]$

Unter Berücksichtigung, daß die Absorption kein $4p$-Vormaximum besitzt, liefert das Hinzufügen von 12 Elektronen zum Cr^{+++} die Besetzung:



$5p$ verschiebt sich relativ zu Cr^{+++} um 12,5 Volt nach links. Die effektive Aufladung des Zentralions beträgt -3.

Die Untersuchungsergebnisse der Cyanokomplexe lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die Absorptionskurven sind in ihrer Form — abgesehen von der $4p$-Absorption bei *Ni* — weitgehend einander ähnlich.
2. Für die reinen Metalle verschiebt sich die Besetzungsgrenze mit wachsender Ordnungszahl nach höheren Energien. Diese Besetzungsgrenze stellt aber gerade den Nullpunkt unserer Energieskala dar. Deshalb muß besonders bei *Cu* und *Zn* der Abstand Besetzungsgrenze — $5p$-Niveau kleiner als bei den übrigen Elementen sein. Berücksichtigt man dies, so stimmen die Absorptionskurven auch bezüglich ihrer Lage überein.
3. Die aufgestellten Besetzungsschemata erklären sowohl die magnetischen Eigenschaften wie auch die Formen der Absorptionskurven.
4. Die effektive Aufladung der Kerne von -2 bis -4 äußert sich in einer starken Verschiebung der Absorptionskurve nach kleineren Energien. Dabei zeigt sich eine gewisse Sättigungserscheinung, denn eine Steigerung einer bereits vorhandenen negativen Aufladung bringt keine wesentliche weitere Verschiebung.
5. Die bei *Cu* und *Zn* auftretende Vorabsorption und die Verflachung zwischen 0 und 13 Volt bei *Cr* bis *Fe* können noch nicht eindeutig geklärt werden. Die Breite der Verflachung läßt die Vermutung zu, daß es sich um zwei Vormaxima handelt, die nicht aufgelöst werden können. Zur Deutung der Vorabsorptionen können die bei den einfachen Ionenverbindungen durchgeführten Überlegungen übertragen werden.

3. Die Amminkomplexe

Die Ergebnisse der für diese Gruppe erhaltenen Absorptionskurven seien nachfolgend nur kurz zusammengefaßt:

1. Bis auf $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ — bei dem ein $4p$-Elektron fehlt — ist $4p$ voll besetzt.
2. Charakteristisch ist ein Doppelmaximum für die Amminkomplexe, welches durch Übergänge nach $5p$ bzw. $6p$ entstehen kann.
3. Das Doppelmaximum bleibt auch erhalten, wenn ein Teil der (NH_3)-Gruppen ersetzt wird.
4. Aus der Besetzung des $4p$-Niveaus folgt, daß alle hier untersuchten Verbindungen Durchdringungskomplexe sind, was sich (vgl. KAUER) magnetisch nicht entscheiden läßt.

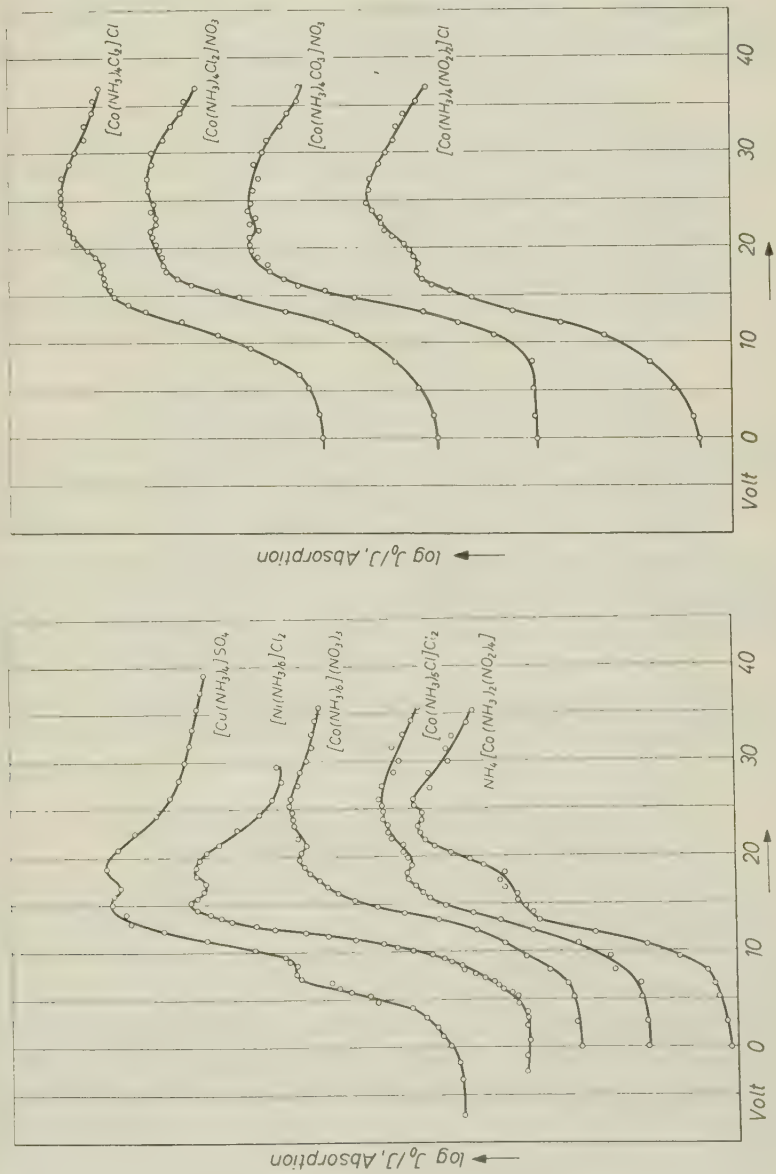


Abb. 4 und 5. Absorptionskurven der Aminkomplexe

Weiterhin wurde untersucht, wie sich der Komplex $[Co(NH)_4Y_2]X$ ändert beim Austausch durch verschiedene Y und X. Dabei zeigt sich, daß bei Änderung von Y (vgl. Kurve 1 mit 4 und 2 mit 3) die Absorptionskurve sich weniger ändert als bei verschiedenem X (vgl. 1 mit 2).

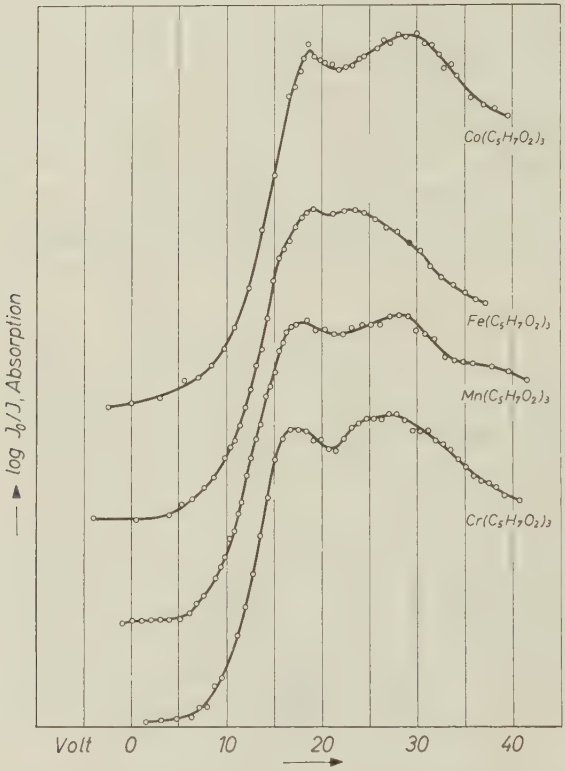


Abb. 6. Absorptionskurven der Acetylacetonate

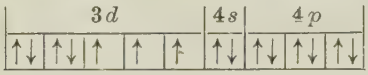
4. Die Acetylacetonate

Bei dieser Gruppe von Komplexen kann die magnetische Messung allein nicht entscheiden, ob es sich um eine Ionenverbindung oder um einen Durchdringungskomplex handelt. Dies sei an folgendem Beispiel erläutert:

Cr^{+++} hat die Elektronenbesetzung



Fügen wir von jedem der 3 Acetylacetonate 4 Elektronen dazu, so gewinnt das Besetzungsschema für den Komplex die Form:



und man sieht, daß beide Schemata 3 ungepaarte Elektronen liefern.

Aus der Absorptionskurve läßt sich aber erkennen, daß $4p$ voll besetzt ist, d. h. es muß ein Durchdringungskomplex vorliegen.

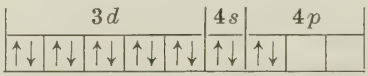
Die Absorptionskurven der verschiedenen Acetylacetonate stimmen in Form und Lage weitgehend überein. Das Doppelmaximum wird, analog wie bei den Amminkomplexen, wieder von Übergängen nach $5p$ bzw. $6p$ herrühren.

5. Komplexe mit Kohlenstoffringen

Sehr schöne Ergebnisse erbrachte die Feinstrukturuntersuchung der Komplexe mit Kohlenstoffringen (Phenyle, Benzole, Cyclopentadienyle usw.).

Die bisher noch nicht vollständig geklärte Frage war: Fügt ein Ring bei der Komplexbildung 2 oder 6 Elektronen in das Besetzungsschema des Zentralatoms ein, und welche dieser beiden Möglichkeiten liegt bei den verschiedenen Komplexen vor?

Bei dem Komplex $Zn(C_6H_5)_2$ zeigt sich eine starke $4p$-Absorption, die 4 fehlenden Elektronen entspricht. Wir erhalten somit das Besetzungsschema:

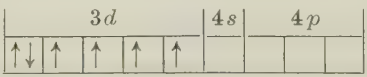


d. h. von jedem Ring werden in das Zn^{++} nur 2 Elektronen eingebaut.

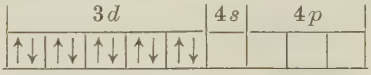
Für alle anderen hier untersuchten Komplexe mit Ringen ergeben sich aber Absorptionskurven, die der von $Zn(C_6H_5)_2$ gleichen, wenn man bei dieser das $4p$-Maximum wegschneidet. $4p$ ist also sonst voll besetzt. Das läßt sich jedoch nur mit der Annahme erklären, daß jeder Ring 6 Elektronen an das Zentralatom liefert.

Als Beispiel sei der Komplex $Fe(C_5H_5)_2$ angeführt:

Wir gehen aus vom Fe^{++} mit der Konfiguration



1. Möglichkeit: Von jedem der beiden Ringe werden 2 Elektronen eingebaut. Dann ergibt sich die Besetzung:



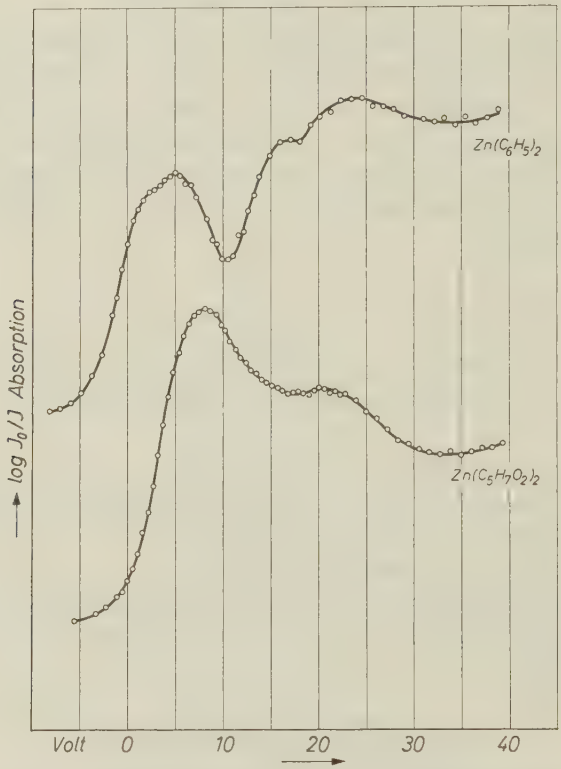


Abb. 7. Absorptionskurven von zwei *Zn*-Komplexen

2. Möglichkeit: Jeder der beiden Ringe steuert 6 Elektronen zur Bindung bei. Das führt zum Schema:



In beiden Fällen ergäbe sich der experimentell gefundene Diamagnetismus. Das Fehlen einer $4p$-Absorption entscheidet aber eindeutig für die 2. Möglichkeit.

Dieses bereits von KAUER[2] gefundene Ergebnis konnte nunmehr an einer großen Anzahl von Verbindungen bestätigt werden.

[2] KAUER, Z. physik. Chem. Neue Folge **6** (1956) 105.

6. Chromate und Manganate

An diesen Komplexen wurde die Feinstruktur entdeckt. Das liegt daran, daß die $4p$-Absorption hier so stark ist, daß sie sich als sogenannte weiße Linie von der Kante abhob. Diese starke $4p$-Absorption läßt sich folgendermaßen erklären:

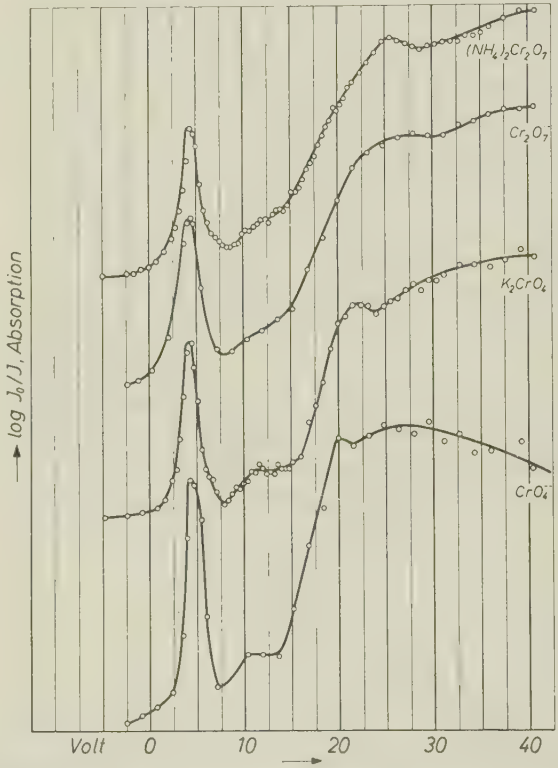


Abb. 8. Chromat und Biochromat im festen Zustand und in Lösung

Beim Chromat und beim Bichromat gehen wir vom Cr^{6+}, beim Permanganat vom Mn^{7+} aus, d. h. die $3d$-Schale ist vollkommen leer. Die von den Liganden kommenden Elektronen dienen zur Auffüllung der $3d$-Schale, so daß $4p$ unbesetzt bleibt. Wegen der hohen Oxydationszahl des Zentralions ist der Abstand der p-Niveaus sehr groß. Dadurch hebt sich das bei 4 bis 5 Volt liegende $4p$-Maximum deutlich von der Kante ab.

Das bei 12 Volt liegende schwache Maximum dürfte wieder einem verbotenen Übergang zuzuordnen sein.

Die Untersuchung der wäßrigen Lösung ergab auch hier wie bei anderen Komplexen eine Übereinstimmung der Absorptionskurve mit der des festen Zustandes. Das zeigt, daß die Absorptionskurve praktisch nur von der Art des Komplexes abhängt.

Die Absorptionskurve für $KMnO_4$ wurde ebenfalls gemessen.



Abb. 9. Absorptionskurven verschiedener *Cr*-Komplexe

7. Die HEINschen Komplexe

Von den 16 untersuchten Verbindungen seien nachfolgend nur die interessantesten beschrieben.

a) $[Cr(C_6H_5)_4]J$ bzw. $[Cr(C_{12}H_{10})_2]J$

Die Messung dieser Verbindung wurde erschwert, da die *K*-Kante von *Cr* im Bereich starker Absorption der *L*-Kante von Jod liegt.

Zunächst galt es nachzuweisen, daß 2 Komplexe gleicher Bruttoformel (der eine von Herrn Prof. HEIN, der andere von Frau SEUS im Institut von Herrn Prof. HIEBER hergestellt), aber verschiedener Her-

stellungsart identisch sind. Die optischen Absorptionskurven waren gleich und auch der Vergleich der beiden K-Kanten zeigt eine völlige Identität. (Kleine Abweichungen liegen innerhalb der Meßfehler.)

Wie aus den vorhergehenden Abschnitten bekannt ist, gibt jeder Sechsring 6 Elektronen an das Zentralion ab. Legt man die erste Formel zugrunde, so müßten in das Cr^+-Ion 24 Elektronen eingebaut werden, was zu einer Auffüllung bis weit über die $4p$-Schale hinaus führen würde. Vorwiegend chemische Gesichtspunkte legten jedoch die Auffassung nahe, daß nur zwei der Sechsringe an der Komplexbildung beteiligt sind. In diesem Fall müßten nur 12 Elektronen zum Cr^+ hinzugefügt werden, und man erhält dann die Besetzung:

$3d$					$4s$	$4p$		
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑

Tatsächlich zeigt die Absorptionskurve eine $4p$-Absorption, die hier in ein Triplett aufgespalten ist und deren Stärke einem fehlenden $4p$-Elektron entspricht.

Die magnetische Messung, die ein ungepaartes Elektron ergibt, ist hier nicht in der Lage, eine Entscheidung zwischen beiden Auffassungen zu treffen, da bei beiden Fällen ein ungepaartes Elektron verbliebe.

Die Struktur des Komplexes dürfte folgendermaßen aussehen:

$$(C_6H_5)-(C_6H_5)$$
$$\vdots$$
$$Cr$$
$$\vdots$$
$$(C_6H_5)-(C_6H_5)$$

Die zweite Bindungsauffassung erfährt noch eine Stütze durch folgende Erscheinung:

Das $4p$-Vormaximum ist in ein Triplett aufgespalten. Das bedingt, daß die Struktur nicht kubisch sein darf. Weiterhin ist aber die Aufspaltung so deutlich wie bei keiner der anderen untersuchten Verbindungen. Draus folgt, daß die Unsymmetrie ziemlich stark sein muß. Diese Forderung ist aber sicher bei der zweiten Formel besser erfüllt als bei der ersten.

Eine weitere Bekräftigung der zweiten Formel liefert die Lage des $5p$-Maximums. Während nach der ersten Auffassung die effektive Aufladung -11 betragen würde, ist sie nach der zweiten nur -5. Beim $Cr(CO)_6$ mit der Aufladung -6 liegt $5p$ bei 17 Volt, beim $K_3[Cr(CN)_6]$

mit der Aufladung —3 bei 18 Volt. Wie man aus der Abbildung sieht, liegt hier 5 p bei 19,5 Volt, also ist die Aufladung sicher nicht negativer als —5.

Schließlich zeigt auch der Vergleich mit den beiden nächsten Kurven, daß dieser Komplex in seinem Aufbau nicht sehr von dem der beiden anderen Substanzen abweichen kann.

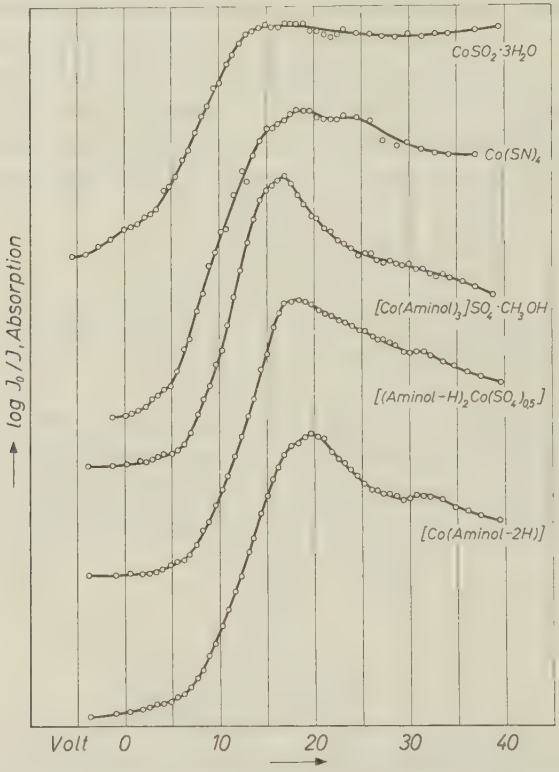


Abb. 10. Absorptionskurven verschiedener *Co*-Komplexe

Das Absorptionsmaximum bei 25,5 Volt dürfte von einem Übergang nach 6 p herrühren.

Eine Deutung des bei 5,5 Volt liegenden Vormaximums ist nicht möglich, jedoch liegt der Verdacht nahe, daß bei der starken Unsymmetrie der Komplexstruktur ein Einfluß des Kristallfeldes vorliegt.

b) Co-Aminol-Komplexe

Bei den 3 in der Abbildung aufgeführten Komplexen sieht man, daß sich mit zunehmenden Einbau von Wasserstoff das Hauptmaximum zu höheren Energien verschiebt. Das besagt aber, das in dieser

Reihenfolge die negative Aufladung des Zentralions abnimmt. Die Größe der Verschiebung beträgt etwa 3 Volt.

Weiterhin läßt sich erkennen, daß sich in der gleichen Reihenfolge das bei 32 Volt liegende Maximum (beginnender Einfluß der Kristallstruktur) stärker ausprägt.

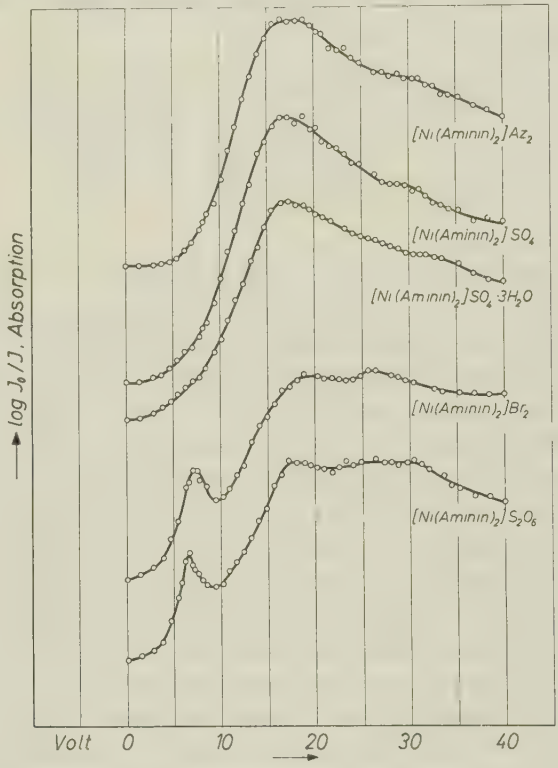


Abb. 11. Komplexe der Form $[Ni(\text{Aminin})_2]^{++}$

c) *Ni-Diaminin-Komplexe*

Diese auf den ersten Blick chemisch völlig gleichartig erscheinenden Komplexe lassen sich jedoch in 2 Gruppen einteilen, die sich in der Feinstruktur ihrer K-Kanten deutlich unterscheiden. Gruppe 1 hat keine $4p$-Absorption, $4p$ ist also mit 6 Elektronen voll besetzt. Gruppe 2 dagegen besitzt eine deutliche $4p$-Absorption, deren Stärke zeigt, daß in $4p$ zwei Elektronen fehlen.

Es wurde nun geprüft, ob diese Unterteilung in 2 Gruppen auch bezüglich der magnetischen Eigenschaften besteht. Dabei ergab sich,

daß die Komplexe der ersten Gruppe paramagnetisch sind, mit einem magnetischen Moment, welches 2 ungepaarten Elektronen entspricht, während die Komplexe der 2. Gruppe diamagnetisch sind.

Da jedes Aminin zur Bindung 4 Elektronen beisteuert, müssen ausgehend vom Ni^{++} 8 Elektronen so eingebaut werden, daß sowohl die magnetischen wie auch die Absorptionseigenschaften richtig wiedergegeben werden:

	$3d$					$4s$	$4p$		
Ni^{++}	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑				
Gruppe 1	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Gruppe 2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	

Das Resultat ist:
Gruppe 1: Keine $4p$-Absorption, 2 ungepaarte Elektronen,
Gruppe 2: $4p$-Absorption von 2 fehlenden Elektronen, diamagnetisch, in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund.

Nach einer quantenmechanischen Berechnung von PAULING müssen die Komplexe der 1. Gruppe Tetraeder, die der 2. Gruppe eben sein. Da beide Strukturen energetisch benachbart sind, ist es erklärlich, daß bei verschiedenen Anionen beide Konfigurationen auftreten. Dieser Wechsel zwischen beiden Strukturen bei Variierung der äußeren Bedingungen — hauptsächlich Temperatur und Lösungsmittel — wurde an anderen Verbindungen bereits von LIFSCHITZ untersucht. Dabei zeigte sich bei einer Reihe von Komplexen der paramagnetischen Gruppe, daß ihr magnetisches Moment etwas kleiner ist, als es 2 ungepaarten Elektronen entsprechen würde. KLEMM erklärte diesen Sachverhalt mit der Annahme, daß hier ein Gemisch beider Konfigurationen vorliegt. Ist diese Annahme richtig, so müßte sich bei diesen Substanzen eine, wenn auch sehr schwache $4p$-Absorption zeigen. Auch von den 3 paramagnetischen Substanzen, die hier untersucht wurden, entspricht nur beim Acetat das magnetische Spinmoment genau 2 ungepaarten Elektronen.

Im folgenden Bild sind die Komplexe mit ihrem magnetischen Spinmoment (ein auftretendes Bahnmoment von 0,2 wurde bereits in Abzug gebracht) in BOHRschen Magnetonen und der Ausschnitt aus den Absorptionskurven, der im Bereich der $4p$-Absorption liegt, aufgezeichnet:

Da das magnetische Moment vom Sulfat und vom Sulfat + Kristallwasser nur wenig von dem Wert abweicht, der genau 2 ungepaarten

Elektronen entspricht, muß der Anteil der planaren Struktur im Gemisch gering sein. Infolgedessen ist nur eine sehr schwache $4p$-Absorption zu erwarten. Trotzdem ist hier die $4p$-Absorption gegenüber dem Acetat so deutlich zu erkennen, daß sie klar außerhalb der Fehlergrenzen liegt.

Damit ist also eine Bekräftigung der Klemmschen Annahme geleistet.

8. Einfluß des Kristallgitters

Außer den bisher erörterten Aufschlüssen geben die Absorptionskurven oft nebenbei andere interessante Eigenschaften der Substanzen wieder, deren Diskussion hier aber zu weit führen würde. Lediglich an 2 Beispielen soll der Einfluß des Kristallgitters erwähnt werden.

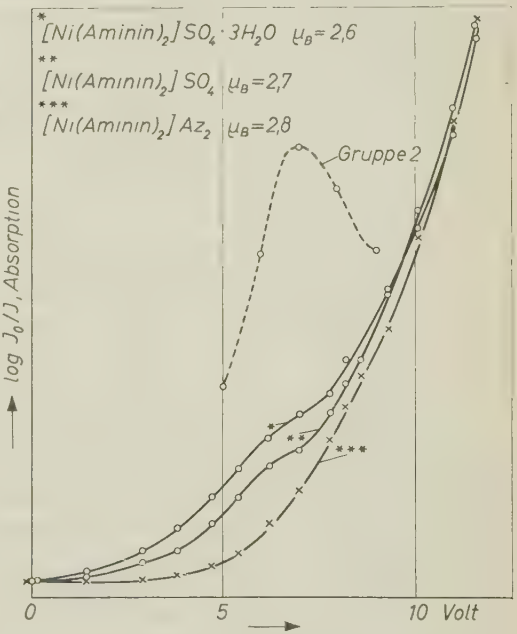


Abb. 12. Ausschnitte aus den Absorptionskurven von Abb. 11

Der Einfluß des Kristallgitters beginnt im allgemeinen erst oberhalb 20 bis 30 Volt, also in einem Bereich, der für die hier durchgeführten Betrachtungen ohne Bedeutung war. Für die wasserfreien Verbindungen $CrCl_3$ und $CrBr_3$ ergaben sich aber Absorptionskurven, die vollkommen von denen anderer Verbindungen abwichen. Bei diesen beiden Verbindungen liegt aber ein hochpolymeres Gitter vor (vgl. Hückel: Anorgan. Strukturchemie), dessen Einfluß sich wesentlich weiter in das Untersuchungsgebiet hinein erstreckt.

Die Absorptionskurve für $CoSO_2 \cdot 3\ H_2O$ (vgl. Abb. 10) zeigt im Bereich starker Absorption einen so glatten Verlauf, wie er nur von der Kryptonkurve her bekannt ist. Demzufolge müßte der Einfluß des Kristallgitters praktisch Null sein. Tatsächlich ergaben Strukturuntersuchungen, daß die Verbindung röntgenamorph ist.

Dem Direktor des Physikalischen Instituts der Technischen Hochschule München, Herrn Prof. Dr. G. JOOS, bin ich für die Überlassung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Darüber hinaus möchte ich ihm für sein reges Interesse an der Arbeit und für seine wertvollen experimentellen und theoretischen Ratschläge recht herzlich danken.

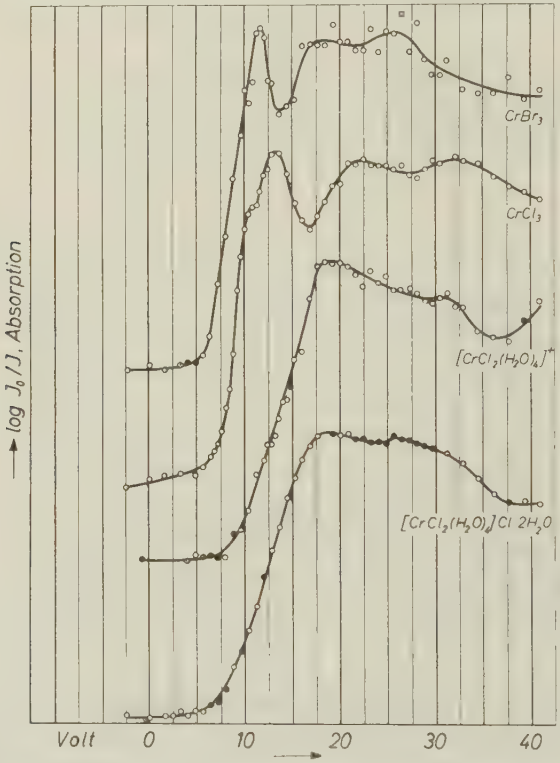


Abb. 13. Wasserfreie *Cr*-Verbindungen und ein *Cr*-Aquokomplex

Herrn Prof. Dr. HEIN danke ich für Überlassung einer Reihe von Substanzen.

Herrn Dozenten Dr. E. O. FISCHER schulde ich Dank für die sorgfältige Herstellung der meisten der untersuchten Verbindungen und für viele anregende Diskussionen und Hinweise.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Mittel zur Beschaffung einer zerlegbaren Röntgenröhre nach SEEMANN, mit der die Messungen durchgeführt wurden.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 10, S. 83—97 (1957)

Bestimmung der Assoziations- und Dissoziationsgeschwindigkeiten von Benzoesäure in Tetrachlorkohlenstoff durch Ultraschallabsorptionsmessungen an verdünnten Lösungen[1]

Von

Wilhelm Maier und Heinz Dieter Rudolph

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 13. 8. 56)

Zusammenfassung

Die für Lösungen assoziierender Substanzen charakteristische zusätzliche Ultraschallabsorption kann unter bestimmten Voraussetzungen zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Assoziation und Dissoziation ausgewertet werden, wobei es genügt, den Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration bei nur *einer* Frequenz zu messen. Es muß jedoch vorausgesetzt werden, daß reine Monomer-Dimer-Assoziation vorliegt. Außerdem setzen die die Auswertung vereinfachenden Näherungen starke Assoziation (kleine Gleichgewichtskonstante) und kleine Konzentrationen voraus. Es wird über Messungen am System Benzoesäure-Tetrachlorkohlenstoff berichtet. Die entsprechenden Auswertungen gestatten hier die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten der Dissoziation und der Assoziation eines *H*-Brücken-Assoziates und liefern Ergebnisse, die mit vergleichbaren Literaturdaten im Einklang sind.

1. Einleitung

M. Eigen, G. Kurtze und K. Tamm[2] haben gezeigt, wie man die Reaktionskinetik der extrem schnell verlaufenden Ionendissoziations- und Assoziationsprozesse in Elektrolytlösungen mittels Ultraschallabsorptionsmessungen untersuchen kann. Wir haben uns seit einigen Jahren mit analogen Studien an Lösungen molekular-assoziierter Stoffe befaßt, und zwar speziell mit verdünnten Lösungen assoziierender

[1] Entnommen aus: H. D. Rudolph, Dissertation Freiburg 1956.

[2] M. Eigen, G. Kurtze und K. Tamm, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57 (1953) 103.

Verbindungen wie Phenol[3], Alkohol[4] und Carbonsäuren[5] in unpolaren nichtassoziierenden Lösungsmitteln. Die in diesen Lösungen auftretende, durch die Relaxation des Assoziations-Dissoziations-Gleichgewichts verursachte zusätzliche Ultraschallabsorption kann in einem Sonderfall unmittelbar zur Bestimmung der reaktionskinetischen Daten dieses Gleichgewichts (Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien der Assoziation und der Dissoziation) ausgewertet werden. Dieser Sonderfall ist dann gegeben, wenn die Assoziation nur zu dimeren Molekülen erfolgt und eine Polymer-Assoziation nicht auftritt. Eine ins einzelne gehende Darlegung der Theorie dieser Ultraschallabsorption haben wir an anderer Stelle veröffentlicht[6]. Wir gingen dabei von den Arbeiten von Freedman und von Manes aus[7] und haben gezeigt, daß man unter gewissen einschränkenden Bedingungen die gesuchten reaktionskinetischen Daten in besonders einfacher Weise bestimmen kann: Man benötigt Messungen des Ultraschallabsorptionskoeffizienten der betreffenden Lösungen in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur bei nur einer einzigen Frequenz. In der hier vorliegenden Arbeit sollen die Bedingungen, an welche diese Methode gebunden ist, kurz dargelegt und zwei brauchbare Auswertemethoden angegeben werden; weiterhin soll die Methode auf das von uns untersuchte System Benzoesäure-Tetrachlorkohlenstoff angewandt werden.

II. Die Absorptionsformel und ihre Auswertung

Wir betrachten eine Lösung einer Substanz A in einem unpolaren, nichtassoziierenden Lösungsmittel L. Die Substanz A assoziiere nur dimer:

$$A_2 \underset{k_a}{\overset{k_d}{\rightleftarrows}} 2\,A\,. \tag{1}$$

Die Kinetik der Dissoziations- und Assoziationsprozesse sei vollständig beschrieben durch (Voraussetzung 1):

$$\frac{d\,x_1}{d\,t} = k_a\,x_1^2 - k_d\,x_2\,.$$

[3] A. Mez und W. Maier, Z. Naturforsch. **10a** (1955) 997.

[4] W. Maier und K. Krebs, erscheint demnächst.

[5] W. Maier und H. D. Rudolph, Z. Naturforsch. **10a** (1955) 588.

[6] W. Maier und H. D. Rudolph, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. Im Druck.

[7] E. Freedman, J. chem. Physics **21** (1953) 1784; M. Manes, J. chem. Physics **21** (1953) 1791.

Hierin bedeuten x_1 und x_2 die Molenbrüche der monomeren und dimeren Anteile von A; k_a und k_d sind die spezifischen Assoziations- und Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten, die als konzentrationsunabhängig vorausgesetzt sind.

Das durch die Gleichgewichtskonstante $K = k_d/k_a$ gekennzeichnete Gleichgewicht (1) wird im allgemeinen druck- und temperaturabhängig sein, also sowohl auf die Druck- wie auf die Temperaturwelle der durchlaufenden Schallwelle reagieren. Wie wir gezeigt haben[6], ist bei H-Brückenassoziationen in organischen Lösungsmitteln wie CCl_4 die Wirkung der Druckwelle gegenüber der Temperaturwelle zu vernachlässigen. Die nachfolgenden Formeln gelten nur unter dieser Voraussetzung (Voraussetzung 2).

Die endliche Einstellzeit des Gleichgewichts (1) bedingt eine Phasenverschiebung zwischen Druck und Volumen und damit eine Absorption der Schallwelle. Diesen Absorptionsanteil haben wir unter den oben genannten beiden Voraussetzungen und einigen weiteren, weniger entscheidenden Annahmen berechnet. Die gemachten Voraussetzungen sind in verdünnten Lösungen der betrachteten Art gut erfüllt. Wir erhielten folgende Abhängigkeit des Schallabsorptionskoeffizienten α (Amplitudenabsorptionskoeffizient in cm^{-1}) von der Schallfrequenz ν (bzw. $\omega = 2\pi\nu$), der Temperatur T, der Konzentration und den thermodynamischen und reaktionskinetischen Daten des Systems[6]:

$$\frac{\alpha}{\nu^2} = \frac{2\pi^2}{v_0}\,\frac{c_p^0 - c_v^0}{c_p^0\, c_v^0}\; R\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)^2 \frac{n^*}{M}\; \frac{\dfrac{1}{k_d}\,\dfrac{K}{(4+K)^2}\,(1-W)^2}{1 + \dfrac{\omega^2}{k_d^2}\left(\dfrac{n^*}{n_L}\right)^2 W^2} \tag{2}$$

mit der Abkürzung:

$$W = W\left(K \cdot \frac{n^*}{n_L}\right) = \sqrt{\frac{K}{(4+K)\left(\dfrac{n^*}{n_L}\right)^2 - 4}}\,.$$

Hierin bedeuten

v_0 die Schallgeschwindigkeit der Lösung (in praxi gleich der Schallgeschwindigkeit des reinen Lösungsmittels zu setzen);

c_p^0, c_v^0 die (statischen) spezifischen Wärmen, in $\frac{\text{cal}}{\text{g}\cdot\text{Grad}}$;

n_1, n_2 und n_L die Molzahlen der Monomeren, der Dimeren und des Lösungsmittels;

$n = n_1 + n_2 + n_L$, die Gesamtzahl der Mole;

$x_i = \frac{n_i}{n}$, der Molenbruch des i-ten Bestandteils der Lösung ($i = 1, 2, L$);

$n^* = n_1 + 2n_2 + n_L$, eine beim Ablauf der Reaktion (1) konstant bleibende Zahl;

$\frac{n^*}{n_L}$ bzw. $\varepsilon = \frac{n^*}{n_L} - 1 = \frac{n_1 + 2n_2}{n_L}$ ein vom Ablauf der Reaktion (1) unabhängiges Konzentrationsmaß der Lösung ($\varepsilon \approx$ Formelgewichtsmolenbruch);

M Masse der Lösung;

ΔH Reaktionsenthalpie der Reaktion (1).

Gl. (2) ist bezüglich der Frequenzabhängigkeit bei fester Temperatur und Konzentration von der für eine einfache Relaxationsbande charakteristischen Form

$$\frac{\alpha}{\nu^2} = \frac{\text{const}}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

mit der Relaxationszeit

$$\tau = \frac{1}{k_d} \left(\frac{n^*}{n_L}\right) W. \tag{3}$$

Letztere ist also sowohl durch k_d wie durch k_a (bzw. k_d und K) bestimmt und im übrigen nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Konzentration abhängig.

Formel (2) enthält die Reaktionsdaten K, k_d und ΔH, die für die Lage des Gleichgewichts und seine Einstellzeit bestimmend sind; wegen der komplizierten Abhängigkeiten ist sie aber nur schwer nach den gesuchten Reaktionsgrößen aufzulösen. In speziellen Fällen gelingt jedoch eine wesentliche Vereinfachung: Wenn die Gleichgewichtskonstante K sehr klein ist (starkes Überwiegen der Dimeren) und die Konzentration der Lösung so eingerichtet werden kann, daß

$$K \ll \varepsilon \ll 1 \tag{4}$$

gilt, so vereinfacht sich (2) zu der Näherungsformel:

$$\frac{\alpha}{\nu^2} = B \cdot \frac{1/k_a}{1 + \frac{\omega^2}{k_a k_d} \frac{1}{8\varepsilon}} \tag{5}$$

mit

$$B = \frac{\pi^2}{8 v_0} \frac{C_p^0 - C_v^0}{C_p^0 C_v^0} R \left(\frac{\Delta H}{RT}\right)^2, \tag{6}$$

wenn wir noch der starken Verdünnung wegen $\frac{M}{n^*} = M_L$ (Molekulargewicht des Lösungsmittels) und $c^0_{p,v} \cdot M_L = C^0_{p,v}$ (Molwärme des Lösungsmittels) setzen[8].

Für eine verdünnte Lösung ($\varepsilon \approx 0{,}01$, das ist ca. 1 Mol-%) von Benzoesäure ($K \lessapprox 10^{-4}$) in CCl_4 ist die Bedingung (4) gut erfüllt. Wir setzen ihre Gültigkeit für die weiteren Betrachtungen voraus.

Erfahrungsgemäß ist die experimentell bestimmte Zusatzabsorption $\frac{\alpha}{\nu^2}$ stark temperaturabhängig. In (5) ändern sich nun die in den Faktor B eingehenden Größen [vgl. (6)] innerhalb eines nicht zu großen Temperaturintervalls in der Nähe üblicher Raumtemperaturen nicht oder nur wenig; B kann somit als näherungsweise temperaturunabhängige Konstante betrachtet werden; für den Temperaturgang der Zusatzabsorption sind also nahezu ausschließlich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_a\,(T)$ und $k_d\,(T)$ verantwortlich, deren Temperaturabhängigkeit in bekannter Weise durch den Ansatz

$$k_i\,(T) = D_i \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right) \qquad (i = a,\, d) \tag{8}$$

erfaßt wird. Dabei ist D_i eine Konstante, ΔH_i sind die Aktivierungsenergien. Es gilt

$$\Delta H = \Delta H_d - \Delta H_a. \tag{9}$$

Die Formel (5) für die Zusatzabsorption $\frac{\alpha}{\nu^2}$ enthält zwei unabhängige Parameter, nämlich Bk_d und k_a/B, was man erkennt, wenn das Produkt $k_a \cdot k_d$ im Nenner mit B/B multipliziert wird. Es gelingt, die Größen k_a, k_d, ΔH einzeln zu bestimmen, wenn Messungen der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit von $\frac{\alpha}{\nu^2}$ durchgeführt werden; die Frequenz braucht hingegen *nicht* verändert zu werden.

Wie sieht nun der Verlauf der Zusatzabsorption einer Lösung gegebener Konzentration in Abhängigkeit von der Temperatur aus? Berücksichtigt man (8), so lehrt eine Diskussion von (5), daß es auf der Tieftemperaturseite einen Bereich geben muß, in welchem

$$1/\tau^2 = k_a\,(T)\; k_d\,(T) \cdot 8\varepsilon \ll \omega^2.$$

[8] In derselben Näherung lautet die Formel für die Relaxationszeit [vgl. (3)]:

$$\tau = (k_a\, k_d \cdot 8\varepsilon)^{-1/2}. \tag{7}$$

In diesem Gebiet gilt

$$\frac{\alpha}{\nu^2} \sim k_d(T) \sim \exp\left(-\frac{\Delta H_d}{RT}\right). \tag{10}$$

$\frac{\alpha}{\nu^2}$ steigt in diesem Bereich also monoton mit T an.

Ebenso gibt es einen Hochtemperaturbereich, in welchem

$$1/\tau^2 = k_a(T)\, k_d(T)\, 8\varepsilon \gg \omega^2$$

und $\frac{\alpha}{\nu^2}$ monoton mit T abfällt:

$$\frac{\alpha}{\nu^2} \sim 1/k_a(T) \sim \exp\frac{\Delta H_a}{RT}. \tag{11}$$

Die Zusatzabsorption durchläuft also bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum; in diesem Gebiet ist die Absorption durch beide Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestimmt. Der Anstieg der Tieftemperaturflanke dieses Maximums ist überwiegend durch k_d, also durch den Dissoziationsprozeß festgelegt, während der Abfall der Hochtemperaturflanke in erster Linie von k_a, also von der Geschwindigkeit des Assoziationsprozesses abhängt.

Wir wenden uns nun den Auswertungsmethoden zu. Je nach Sachlage wird der eine oder der andere der beiden nachfolgend beschriebenen Wege einzuschlagen sein.

Auswerteschema I

Bei dieser Auswertungsmethode setzen wir voraus, daß die durch die Assoziation verursachte zusätzliche Absorption unmittelbar in ihrer Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit gegeben ist und verstehen im folgenden (wie bisher) unter α nur den durch die Assoziation bedingten Absorptionskoeffizienten. Die Auswertung vollzieht sich dann in folgenden Schritten:

1. Bei fester Temperatur T wird $\frac{\alpha}{\nu^2}$ bei zwei verschiedenen Konzentrationen ε_1 und ε_2 (nahe 10^{-2}) bestimmt $\left(\frac{\alpha}{\nu^2}(\varepsilon_1) \equiv y_1;\ \frac{\alpha}{\nu^2}(\varepsilon_2) \equiv y_2\right)$. Aus (5) folgt:

$$B k_d(T) = \frac{\omega^2}{8}\,\frac{1/\varepsilon_1 - 1/\varepsilon_2}{1/y_1 - 1/y_2} \tag{12a}$$

$$k_a(T)/B = \frac{1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}\left(\frac{\varepsilon_2}{y_2} - \frac{\varepsilon_1}{y_1}\right). \tag{12b}$$

2. Bk_d und k_a/B werden für möglichst viele Temperaturen T nach 1. berechnet und logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen. Wegen (8) ergeben sich Geraden, aus deren Steigungsmaß die Aktivierungsenergien ΔH_a und ΔH_d entnommen werden. Damit ist wegen (9) auch die Reaktionsenthalpie ΔH bekannt.
3. Mit Hilfe des eben gefundenen ΔH kann nun nach (6) die Größe B berechnet werden, da alle übrigen in B eingehenden Daten zugänglich sind, und es ergeben sich aus den $B \cdot k_d$- und k_a/B-Werten die restlichen der gesuchten Reaktionsdaten:

$$k_a\,(T),\ k_d\,(T),\ K\,(T) = k_d\,(T)/k_a\,(T)$$

$$\Delta H_a,\ \Delta H_d,\ \Delta H\,.$$

Die Auswertung nach Auswerteschema I setzt — wie schon gesagt — voraus, daß sich die Zusatzabsorption α aus der an der Lösung gemessenen Absorption abtrennen läßt. Letztere wollen wir im folgenden mit α_{exp} bezeichnen. Sie setzt sich aus mehreren Beiträgen zusammen:

1. Die Eigenabsorption des Lösungsmittels, α_0. Sie ist natürlich gesondert meßbar als α_{exp} für $\varepsilon = 0$.
2. Fügt man zu dem Lösungsmittel geringe Zusätze von Fremdmolekeln hinzu, von denen vorausgesetzt sei, daß sie weder miteinander noch mit dem Lösungsmittel reagieren, so sinkt die gemessene Absorption um einen gewissen Betrag $\Delta\alpha$ unter den Wert α_0. Dabei handelt es sich in erster Linie um eine Herabsetzung der Eigenabsorption der Lösungsmittelmolekeln, hervorgerufen durch den Fremdmolekelzusatz. Dieser „Mischungseffekt", d. h. $\Delta\alpha$, darf für kleine Konzentrationen ε der Fremdmolekeln als linear mit ε anwachsend vorausgesetzt werden[9]: $\Delta\alpha = -\,\text{const} \cdot \varepsilon$.
3. Tritt, wie in unserem Falle, eine Reaktion zwischen den gelösten Molekeln auf, so überlagert sich über die aus den Anteilen 1 und 2 resultierende „Grundabsorption" der Lösung, $\alpha_0 - \text{const} \cdot \varepsilon$, die oben diskutierte Zusatzabsorption α, die hier der Relaxation des Monomer-Dimer-Gleichgewichts entspringt:

$$\alpha_{\text{exp}} = \alpha_0 - \text{const} \cdot \varepsilon + \alpha\,.$$

Abb. 1 zeigt diese Aufteilung für eine beliebig herausgegriffene Konzentration ε.

[9] E. Bauer, Proc. Roy. Soc. **62** (1949) 141.

Der Mischungseffekt $\Delta\alpha$ ist nun bei Vorliegen von Zusatzabsorption einer direkten experimentellen Bestimmung nicht zugänglich. In einer früheren Arbeit[3] haben wir aber eine Methode angegeben, nach der man α in geeignet gelagerten Fällen empirisch aus den gemessenen Werten α_{exp} abtrennen kann. Auf diese α-Werte kann man dann das Auswerteschema I anwenden.

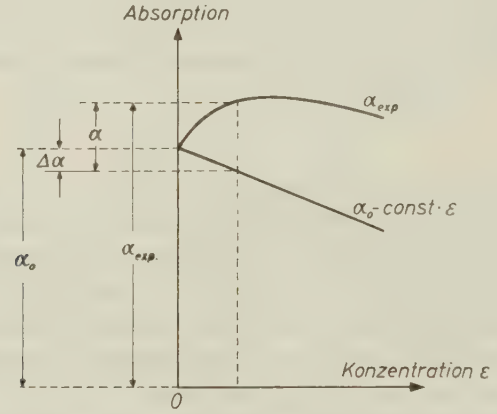


Abb. 1. Schallabsorption einer Lösung und ihre Anteile

Auswerteschema II

Ist die in unserer früheren Arbeit[3] beschriebene Methode zur Abtrennung von α aus α_{exp} nicht anwendbar, so kann die Auswertung in folgender Weise vorgenommen werden:

Wir bezeichnen die Differenz zwischen den an der Lösung gemessenen Werten $\frac{\alpha_{exp}}{\nu^2}$ und dem Wert des reinen Lösungsmittels, $\frac{\alpha_0}{\nu^2}$ mit u:

$$u = \frac{\alpha_{exp}}{\nu^2} - \frac{\alpha_0}{\nu^2}.$$

Aus (5) folgt dann:

$$u = -A \cdot \varepsilon + B \cdot \frac{1/k_r}{1 + \frac{\omega^2}{k_a \cdot k_d} \cdot \frac{1}{8\varepsilon}}. \tag{13}$$

A kann man als „spezifischen Mischungseffekt" bezeichnen $\left(\frac{\Delta\alpha}{\nu^2} = -A \cdot \varepsilon\right)$. Die Größe u enthält drei unbekannte Parameter A, Bk_d und k_a/B. Man muß sie also bei jeweils festgehaltener Temperatur für drei verschiedene Konzentrationen ε_1, ε_2 und ε_3 (nahe $\varepsilon = 10^{-2}$) bestimmen

und erhält u_1, u_2 und u_3. Aus (13) gewinnt man folgende Bestimmungsgleichungen für die drei Unbekannten:

$$\frac{a}{B} = -\frac{\left[\frac{u_1}{\varepsilon_1}\left(\varepsilon_2-\varepsilon_3\right)+\frac{u_2}{\varepsilon_2}\left(\varepsilon_3-\varepsilon_1\right)+\frac{u_3}{\varepsilon_3}\left(\varepsilon_1-\varepsilon_2\right)\right]^2}{\left(\frac{u_1}{\varepsilon_1}-\frac{u_2}{\varepsilon_2}\right)\left(\frac{u_2}{\varepsilon_2}-\frac{u_3}{\varepsilon_3}\right)\left(\frac{u_3}{\varepsilon_3}-\frac{u_1}{\varepsilon_1}\right)\left(\varepsilon_1-\varepsilon_2\right)\left(\varepsilon_2-\varepsilon_3\right)\left(\varepsilon_3-\varepsilon_1\right)} \tag{14a}$$

$$k_d = \frac{\omega^2}{8}\,\frac{\left(\frac{u_1}{\varepsilon_1}-\frac{u_2}{\varepsilon_2}\right)\left(\frac{u_2}{\varepsilon_2}-\frac{u_3}{\varepsilon_3}\right)\left(\frac{u_3}{\varepsilon_3}-\frac{u_1}{\varepsilon_1}\right)\left(\varepsilon_1-\varepsilon_2\right)\left(\varepsilon_2-\varepsilon_3\right)\left(\varepsilon_3-\varepsilon_1\right)}{\left[\frac{u_1}{\varepsilon_1}\left(\varepsilon_2-\varepsilon_3\right)+\frac{u_2}{\varepsilon_2}\left(\varepsilon_3-\varepsilon_1\right)+\frac{u_3}{\varepsilon_3}\left(\varepsilon_1-\varepsilon_2\right)\right]\cdot\left[u_1\left(\varepsilon_2-\varepsilon_3\right)+u_2\left(\varepsilon_3-\varepsilon_1\right)+u_3\left(\varepsilon_1-\varepsilon_2\right)\right]} \tag{14b}$$

$$A = \frac{u_1\left(\frac{u_2}{\varepsilon_2}-\frac{u_3}{\varepsilon_3}\right)+u_2\left(\frac{u_3}{\varepsilon_3}-\frac{u_1}{\varepsilon_1}\right)+u_3\left(\frac{u_1}{\varepsilon_1}-\frac{u_2}{\varepsilon_2}\right)}{\frac{u_1}{\varepsilon_1}\left(\varepsilon_2-\varepsilon_3\right)+\frac{u_2}{\varepsilon_2}\left(\varepsilon_3-\varepsilon_1\right)+\frac{u_3}{\varepsilon_3}\left(\varepsilon_1-\varepsilon_2\right)}. \tag{14c}$$

Die weiteren Schritte vollziehen sich in derselben Weise wie bei Auswerteschema I. Man erhält als Endergebnis wiederum die Daten $k_a\,(T)$, $k_d\,(T)$, $K\,(T)$, ΔH_a, ΔH_d, ΔH; außerdem noch $A\,(T)$.

III. Experimentelle Ergebnisse über die Assoziation von Benzoesäure in CCl_4

Es ist bekannt, daß Benzoesäure in Lösungsmitteln wie CCl_4 ausschließlich zu Dimeren assoziiert[10]. Die Gleichgewichtskonstante dieser Assoziation hat nach Hobbs und Harris[11] bei 20°C einen Wert von $K = 7 \cdot 10^{-6}$. Das System Benzoesäure-CCl_4 schien uns daher für unsere Zwecke sehr geeignet; es entspricht allen geforderten Voraussetzungen, so daß es möglich sein muß, die im vorigen Kapitel beschriebenen Methoden anzuwenden und die reaktionskinetischen Daten zu bestimmen. Zu diesem Zweck haben wir den Schallabsorptionskoeffizienten α an diesem System mit der früher beschriebenen[3] optischen Apparatur bei einer Frequenz von 20 MHz in einem Konzentrationsbereich von $\varepsilon = 0$ bis $\varepsilon = 3 \cdot 10^{-2}$ und einem Temperaturbereich von 15°C bis 55°C gemessen. Abb. 2 zeigt einen Teil der Ergebnisse.

[10] G. Allen und E. F. Caldin, Quart. Rev. (Chem. Soc., London) **7** (1953) 255.

[11] M. E. Hobbs und J. T. Harris, J. Amer. chem. Soc. **76** (1954) 1419.

Die Abweichungen der Meßpunkte von den eingezeichneten ausgeglichenen Kurven betragen im Durchschnitt weniger als 1 %. Man erkennt, daß der durchgemessene Temperaturbereich die nach tiefen Temperaturen hin gelegene Flanke des Absorptionsmaximums bzw. (bei höheren Konzentrationen) dies Maximum selbst erfaßt (vgl. S. 93).

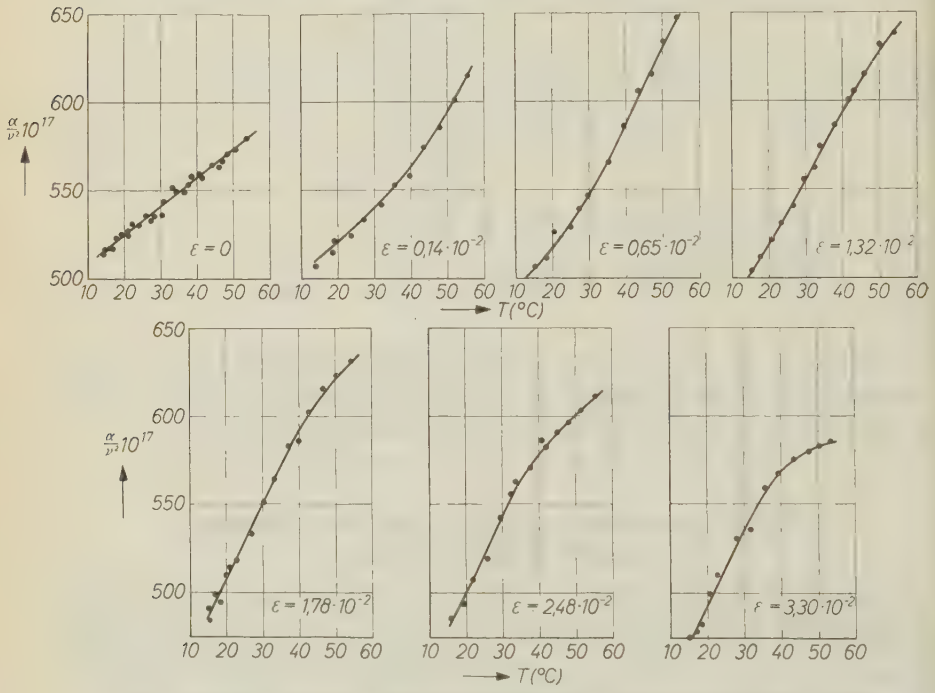


Abb. 2. Lösungen von Benzoesäure in CCl_4. Temperaturabhängigkeit der Ultraschallabsorption bei 20 MHz für verschiedene Konzentrationen ε

In Abb. 3 erscheinen die Absorptionswerte über der Konzentration ε aufgetragen, Parameter ist die Temperatur T. Diese Kurven bilden die Grundlage der Auswertung.

Die oberen vier Kurven (55, 50, 45, 40°C) der Abb. 3 liefern nach Auswerteschema II für den spezifischen Mischungseffekt übereinstimmend einen Mittelwert von $A = 36 \cdot 10^{-15}\ \mathrm{cm^{-1}\ sec^2}$. Leider ist das Auswerteschema II sehr empfindlich für Fehler der Absorptionsmessungen; eine Fehlerbetrachtung zeigt, daß bei der vorliegenden Meßgenauigkeit der spezifische Mischungseffekt nur bis auf etwa 25 % genau bestimmt ist.

Für die gestreckten Kurven der tieferen Temperaturen in Abb. 3 versagt das Auswerteschema II wegen des zu großen Fehlers ganz. Doch ist nach Beobachtungen am System Phenol-CCl_4[3] der Mischungseffekt nicht oder nur schwach temperaturabhängig. Der bei höheren Temperaturen bestimmte Faktor $A = 36 \cdot 10^{-15}$ kann also näherungsweise auch für die übrigen, tieferen Temperaturen beibehalten werden.

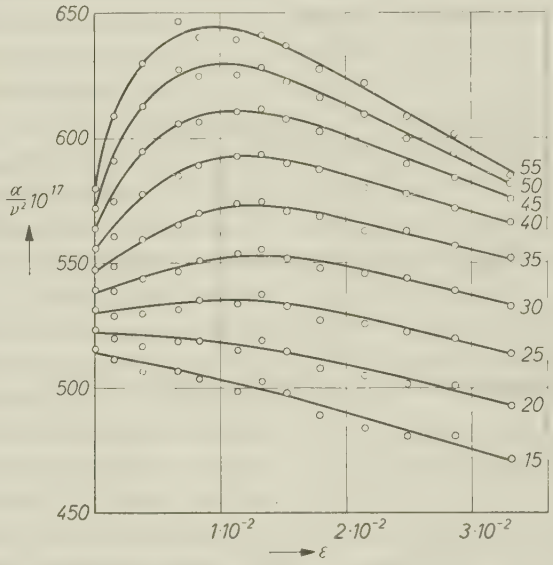


Abb. 3. Lösungen von Benzoesäure in CCl_4. Konzentrationsabhängigkeit der Ultraschallabsorption bei 20 MHz für verschiedene Temperaturen

Damit ist der Mischungseffekt innerhalb des ganzen durchgemessenen Temperaturbereichs bekannt, die charakteristische Zusatzabsorption also abtrennbar, so daß das sehr viel weniger fehlerempfindliche Auswerteschema I verwendet werden kann.

Für den Fehler des Endergebnisses bleibt die Ungenauigkeit der Bestimmung des Mischungseffekts A entscheidend. Um diesen Fehler herabzudrücken, wäre eine genauere Messung der Absorption erforderlich. Hierfür bietet sich die „Differenzmethode" an, die statt der Gesamtabsorption bereits die Differenz u, die für die Auswertung benötigt wird, mit entsprechend größerer Genauigkeit zu messen gestattet[12].

In Abb. 4 sind die nach Schema I erhaltenen lg k_a/B- und lg Bk_d-Werte eingezeichnet. Es wurde bei jeder Temperatur für mehrere

[12] Wir sind mit derartigen Untersuchungen beschäftigt.

Konzentrationspaare im Bereiche $\varepsilon = 0{,}8 \cdot 10^{-2}$ bis $\varepsilon = 2{,}4 \cdot 10^{-2}$ ausgewertet und darüber gemittelt. Die Punkte liegen für die höheren und mittleren Temperaturen des Bereichs gut auf einer Geraden. Für die tieferen Temperaturen ergibt sich eine systematische Abweichung. Sie kann zwanglos dadurch erklärt werden, daß der Mischungseffekt A über den gesamten Temperaturmeßbereich hinweg doch nicht völlig konstant ist, wie zuerst angenommen wurde. Die Auswertung für die Temperaturen 25°C, 20°C, 15°C mit einem neuen, etwas kleineren Mischungseffekt $A = 30 \cdot 10^{-15}$ cm^{-1}/sec^2 liefert nämlich Bk_d bzw. k_a/B-Werte, die wiederum gut auf der Geraden liegen (doppelt umrandete Punkte in Abb. 4). Da diese Korrektur für Bk_d *und* k_a/B nach Größe *und* Richtung den zu fordernden Wert hat, ist ein Zufall sehr unwahrscheinlich. Die Gesamtabsorption sinkt nach tiefen Temperaturen hin ab, es ist daher nur plausibel, daß dabei auch der Mischungseffekt abnimmt, die Gerade $\alpha_0 - \text{const} \cdot \varepsilon$ (Abb. 1) also flachere Neigung besitzt.

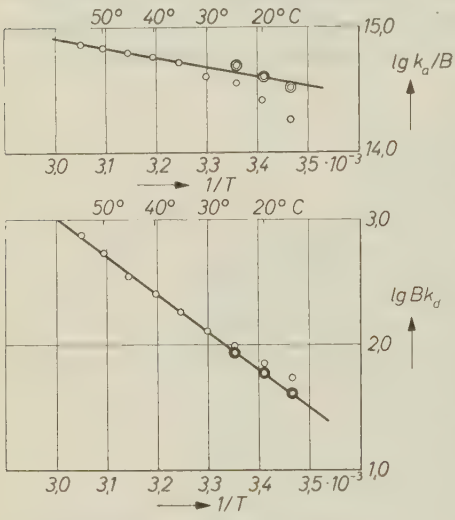


Abb. 4. Bestimmung der Aktivierungsenergien ΔH_a bzw. ΔH_d

Die Neigungen der Geraden in Abb. 4 ergeben die Aktivierungsenthalpien ΔH_a und ΔH_d, ihre Differenz ist die Dissoziationsenthalpie ΔH, sämtliche Größen pro Mol Dimerer gerechnet. Die Fehler dieser Reaktionsdaten kann man abschätzen, wenn man die Auswertung für die beiden Fehlergrenzen des Mischungseffektes ($A = 36 \cdot 10^{-15}$ cm^{-1} sec^2 $\pm$ 25 %) wiederholt. Es ergeben sich Punktreihen mit gegenüber Abb. 4 leicht veränderter Neigung. Man bestimmt aus Abb. 4 die Enthalpien zu:

$$\Delta H_d = 13{,}8 \text{ kcal Mol}^{-1} \text{ (Grenzen: 15,3 und 11,6)}$$

$$\Delta H_a = 3{,}3 \text{ kcal Mol}^{-1} \text{ (Grenzen: 4,4 und 2,9)}$$

$$\Delta H = 10{,}5 \text{ kcal Mol}^{-1} \text{ (Grenzen: 12,4 und 7,2).}$$

Die in der Literatur zu findenden Reaktionsenthalpien für ähnliche Systeme sind:

Benzoesäure in Benzol $\Delta H = 8{,}4$ kcal Mol^{-1} (Allen[11])
Essigsäure in CCl_4 $\Delta H = 7{,}6$ kcal Mol^{-1} (Allen[11])
Essigsäure in CCl_4 $\Delta H = 9{,}3$ kcal Mol^{-1} (Davies[13]).

Sie liegen innerhalb der obengenannten Fehlergrenzen. Der einzige in der Literatur auffindbare, von Davies und Sutherland[13] für das System Benzoesäure-CCl_4 angegebene Wert $\Delta H = 14{,}7$ kcal Mol^{-1}, wird von Allen[10] als zu hoch angezweifelt. Der im Verlauf der vorliegenden Arbeit ermittelte Wert der Reaktionsenthalpie $\Delta H = 10{,}5$ kcal Mol^{-1} (das entspricht etwa der Bildungsenthalpie zweier Wasserstoffbrücken) bestätigt also unsere Vorstellungen, daß die charakteristische zusätzliche Ultraschallabsorption von der relaxierenden Assoziationsreaktion herrühre und beweist die Brauchbarkeit der in Kapitel II beschriebenen Methoden und Näherungen.

Zur Berechnung von B nach Gl. (6) benutzen wir folgende Daten für CCl_4[14]: $v_0 = 910$ msec^{-1}, $C_p^0 = 31{,}8$ cal · Mol^{-1} · Grad^{-1}, $C_v^0 = 21{,}8$ cal · Mol^{-1} · Grad^{-1}. Man erhält $B = 1{,}22 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1} · sec. Damit lassen sich k_a und k_d berechnen. B ist wegen des Fehlers von ΔH (etwa 30%) mit einem Fehler von etwa 60% behaftet, die schwachen Änderungen von v_0, C_p^0, C_v^0 (mit der Temperatur) fallen demgegenüber nicht ins Gewicht. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ist also nur bis auf einen Fehlerfaktor 2 möglich. Vergleichbare Daten liegen hier nicht vor. Der einzige Fall, bei dem Reaktionsgeschwindigkeiten von H-Brückenassoziation bisher bestimmt werden konnten, ist der der reinen Essigsäure (Freedman[7]).

Die Gleichgewichtskonstante $K = k_d/k_a$ ist entsprechend mit einem Fehlerfaktor von etwa 3 behaftet; sie ist also mit konventionellen Mitteln erheblich genauer bestimmbar! Die Gleichgewichtskonstanten für das System Benzoesäure-CCl_4, berechnet von Hobbs und Harris[11] zu $K = 7 \cdot 10^{-6}$ für 25°C, Davies und Sutherland[13] zu $K = 7{,}3 \cdot 10^{-6}$ für 19,6°C, liegen beide innerhalb der hier angegebenen Fehlergrenze.

Mit einem geringeren Fehler sind die nach (7) berechenbaren Relaxationsfrequenzen $\nu_{rel} = 1/2\pi\tau$ behaftet, denn B geht hierin nicht ein. In Tab. 1 sind die Relaxationsfrequenzen für die Konzentration

[13] M. M. Davies und G. B. M. Sutherland, J. chem. Physics **6** (1938) 755.
[14] F. A. Schulze, Physik. Z. **26** (1925) 153.

$\varepsilon = 10^{-2}$ (etwa 1 Mol-%) eingetragen. Wir befanden uns bei unseren Messungen also gerade im Relaxationsgebiet. Nur aus diesem Grund war eine Auswertung nach k_a *und* k_d überhaupt möglich. Sollen k_a und k_d mit ungefähr gleichgroßer Genauigkeit bestimmt werden, so sind nach dem bei (10) und (11) Gesagten Schallfrequenzen, Temperatur- und Konzentrationsbereich stets so zu wählen, daß das Relaxationsgebiet überstrichen wird.

Tabelle 1. *Zusammenstellung der für das System Benzoesäure-Tetrachlorkohlenstoff erhaltenen Reaktionsdaten*

T °C	$k_a \cdot 10^{-10}$ sec^{-1}	$k_d \cdot 10^{-6}$ sec^{-1}	$K \cdot 10^6$	ν_{rel} (für $\varepsilon = 10^{-2}$) MHz	(± %)
55	8,8	5,8	67	32	(25)
50	8,2	4,2	50	26,5	(17)
45	7,5	3,0	39	21,3	(15)
40	6,9	2,1	29	17,0	(15)
35	6,3	1,5	23	13,8	(17)
30	5,8	1,1	18	11,2	(20)
25	5,4	0,72	13	8,8	(24)
20	4,9	0,48	10	6,9	(32)
15	4,4	0,33	7,5	5,4	(38)

$\Delta H_a = 3{,}3$ kcal $Mol^{-1} \pm 30\%$
$\Delta H_d = 13{,}8$ kcal $Mol^{-1} \pm 15\%$
$\Delta H = 10{,}5$ kcal $Mol^{-1} \pm 30\%$

Fehlerfaktor von k_a und k_d: 2
Fehlerfaktor von K: 3

IV. Schluß

Die hier für das System Benzoesäure-CCl_4 berichteten Ergebnisse stellen eine erste Anwendung des in Kapitel II dieser Arbeit beschriebenen Verfahrens dar, aus Schallabsorptionsmessungen bei nur einer Frequenz die Daten einer sehr schnellen Reaktion zu bestimmen. Das Verfahren ist auf alle Fälle reiner Monomer-Dimer-Assoziation mit starkem Überwiegen der Dimeren anwendbar, sofern es sich um Lösungen kleiner Konzentrationen handelt. Man muß allerdings versuchen, sich mit der Meßfrequenz dem interessierenden speziellen System anzupassen. Selbstverständlich würde die Benutzung mehrerer Meßfrequenzen eine Genauigkeitsverbesserung bringen — vorausgesetzt, daß die absolute Genauigkeit der bei verschiedenen Frequenzen

gemessenen α-Werte nicht merklich geringer ist. Auf alle Fälle verlangt die Anwendung unseres Verfahrens immer eine sorgfältige Prüfung der Frage, ob man in dem betrachteten System tatsächlich den hier vorausgesetzten einfachen Reaktionsmechanismus erwarten darf. Was die Genauigkeit der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten anbetrifft, so glauben wir, daß sich dieselbe durch eine Verbesserung der experimentellen Methodik noch wesentlich steigern läßt.

Die vorliegende Arbeit wurde am Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. Br. ausgeführt, dessen Direktor, Herrn Prof. Dr. W. Gentner, wir für die Ermöglichung dieser Untersuchungen sehr zu danken haben. Ebenso schulden wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft großen Dank, aus deren Mitteln ein Teil der benutzten Apparate beschafft wurde.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 10, S. 98–132 (1957)

Röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung in Kristallen

V. Die Elektronenverteilung im Calciumfluorid*

Von

A. Weiss, H. Witte und E. Wölfel

Mit 8 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 21. 8. 56)

Zusammenfassung

An planparallel geschliffenen Einkristallplatten von CaF_2 wurde das integrale Reflexionsvermögen von 105 Reflexen bis $\Sigma h^2 = 212$ bestimmt. Die stärksten Reflexe wurden im Durchstrahlungsfall, die schwächeren in Oberflächenreflexion gemessen. Die Einkristalle wiesen erhebliche Extinktionseffekte auf, so daß die Strukturamplituden der 11 stärksten Reflexe aus Pulvermessungen abgeleitet wurden. Durch die Gesamtheit der Meßpunkte F_{exp} wurden glatte Kurven gelegt, aus denen die für die Berechnung der Elektronendichte benutzten F_{symm} entnommen wurden. Diese zeigen im Bereich kleiner $\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$-Werte systematische Abweichungen gegenüber den theoretischen Strukturamplituden F_{theor}. Die mit den F_{symm} in den Ebenen xyo, $xy\ ^1/_4$ und xxz berechneten Elektronendichten zeigen folgende Besonderheiten: Während die Elektronendichte in der Ebene xyo zwischen den Calcium-Ionen innerhalb eines recht großen Gebietes praktisch null ist und in dieser Ebene nur eine Elektronenbrücke von 0,2 $El/Å^3$ in Richtung der Flächendiagonalen vorhanden ist, sinkt die Elektronendichte in der Ebene $xy\ ^1/_4$ zwischen den Fluor-Ionen an keiner Stelle auf null, sondern beträgt im Mittel 0,2 $El/Å^3$.

Einleitung

Nach dem Studium der Elektronendichteverteilung in Alkalihalogeniden[1,2] haben wir die Untersuchung von Vertretern des CaF_2-Typs in Angriff genommen. Bisher haben wir Messungen am

* Auszug aus einer Darmstädter Dissertation D 17 (A. Weiss).

[1] H. Witte und E. Wölfel, Z. physik. Chem. Neue Folge **3** (1955) 296.

[2] J. Krug, H. Witte und E. Wölfel, Z. physik. Chem. Neue Folge **4** (1955) 36.

CaF_2 und Mg_2Si durchgeführt. Während die Messungen am Mg_2Si wegen technischer Schwierigkeiten, die mit dem Feinbau der Kristalle zusammenhängen, noch nicht abgeschlossen werden konnten, soll im folgenden über unsere Untersuchungen am CaF_2 berichtet werden.

Am CaF_2 liegen bereits röntgenographische Messungen vor. R. W. James und J. T. Randall[3] haben an Einkristallen das integrale Reflexionsvermögen der stärksten Reflexe gemessen, ohne jedoch die Extinktion zu berücksichtigen. Ferner hat R. J. Havighurst[4] die Intensitäten einiger Pulverreflexe gemessen und die Elektronenverteilung längs der Würfelkante des CaF_2 angegeben.

Pulvermessungen

Bereits einige orientierende Messungen an Einkristallplatten von CaF_2 führten auf beträchtliche Extinktion. Wie bei früheren Untersuchungen war es daher erforderlich, die stärksten Reflexe an Pulverpräparaten zu messen. Um systematische Fehlerquellen nach Möglichkeit auszuschalten, wurden verschiedene Pulverpräparate verwendet. Ein sehr feinteiliges Pulver, dessen mittlere Teilchengröße im Elektronenmikroskop zu 0,5 μ bestimmt wurde, haben wir aus einer Lösung von $CaCl_2$ in einer Wasser-Alkohol-Mischung mit 40%iger Flußsäure ausgefällt und durch Kolloidfilter abfiltriert. Außer diesem Präparat haben wir Flußspatpulver der Firma Riedel de Haen (CaF_2 chemisch rein, Teilchendurchmesser 5 μ) und der Firma E. Merck (CaF_2 rein, gefällt, Teilchendurchmesser $\sim 5\,\mu$) verwendet. Die verschiedenen Präparate wurden mit Wasser leicht angefeuchtet und in einer Stahlmatrize zu 1 bis 2 mm starken Platten gepreßt. Alle Pulverplatten wurden sorgfältig auf Texturfreiheit untersucht.

Nach der von uns früher beschriebenen Methode[1] wurden mit der Ionisationskammer die Reflexe (1, 1, 1), (2, 2, 0) und (3, 1, 1) im symmetrischen Durchstrahlungsfall vermessen. Die Messungen wurden mit verschiedenen Spaltweiten (2 bis 12 mm) der Ionisationskammer durchgeführt. Durch Extrapolation auf die Spaltweite 0 konnte die Intensität des Streustrahluntergrundes sauber bestimmt werden. Die ersten Übersichtsmessungen zeigten, daß die aus den Pulvermessungen abgeleiteten Q-Werte für die Reflexe (1, 1, 1) und (2, 2, 0) für die feinteiligen, von uns hergestellten Präparate tiefer lagen als die aus den

[3] R. W. James und J. T. Randall, Philos. Mag. 1 (1926) 1202.
[4] R. J. Havighurst, Physic. Rev. 28 (1926) 869.

Einkristallmessungen unter Vernachlässigung der Primärextinktion abgeleiteten Q_{dyn}-Werte. Diese Präparate wurden daher für die endgültigen Messungen nicht benutzt. Bei den Riedelschen und Merckschen Pulvern lagen hingegen die berechneten Q-Werte höher als die aus den Einkristallmessungen gewonnenen Werte. Es zeigte sich jedoch, daß der Streustrahluntergrund bei den Riedelschen Präparaten recht hoch war und bei größeren Spaltweiten ca. 20% der gesamten Energie ausmachte. Es gelang, durch eine Wärmebehandlung der Pulver bei Temperaturen zwischen 600 und 900°C den Untergrund herabzusetzen. Kontrollaufnahmen in Debye-Scherrer-Kammern mit feststehendem Präparat zeigten, daß bei Temperaturen zwischen 700 und 800°C die Linienschärfe zunahm, während die Linien eine schwache, gleichmäßige Körnung zeigten, die mit fortschreitender Wärmebehandlung gröber wurde. Größere Kristallite entstanden im Verlauf der Wärmebehandlung nicht. Bei den Merckschen Präparaten konnte diese Linienveränderung mit zunehmender Wärmebehandlung nicht nachgewiesen werden.

In Tab. 1 ist eine Auswahl der an den verschiedenen Pulverplatten ermittelten Q_{kin}-Werte (der Zusatz „kin" soll wie bei unseren früheren Veröffentlichungen auf Extinktionsfreiheit hinweisen) zusammengestellt, wobei jeder Zahlenwert aus mindestens 3 Einzelmessungen berechnet wurde. Es sei bemerkt, daß der Reflex (2, 0, 0) nicht vom Reflex (1, 1, 1) und der Reflex (2, 2, 2) nicht vom Reflex (3, 1, 1) getrennt werden konnte. Beim CaF_2 sind jedoch die Reflexe mit $h + k + l = 4n + 2$ sehr schwach, und die Energie von (2, 0, 0) und (2, 2, 2) beträgt 0,1% bzw. 1% der Energie ihrer starken Nachbarn. Mithin liegen die Fehler innerhalb unserer Meßgenauigkeit.

Um die Extinktionskorrektur der Einkristallmessungen zuverlässig durchführen zu können, war es erforderlich, außer den Reflexen (1, 1, 1), (2, 2, 0) und (3, 1, 1) einige weitere Reflexe an Pulverpräparaten zu vermessen. Wir haben mit demselben Verfahren, welches beim LiF[2] ausführlich beschrieben ist, weitere 8 Reflexe an Pulverplatten in symmetrischer Oberflächenreflexion mit dem Norelco-Zählrohr-Goniometer gemessen. Die Untersuchung wurde mit gefilterter Kupferstrahlung durchgeführt und die Relativwerte der reflektierten Energie E ermittelt. In Tab. 2 sind die Energiewerte E aufgeführt, die mit den verschiedenen getemperten Pulverpräparaten erhalten wurden. Die letzte Spalte der Tabelle enthält die Mittelwerte der Einzelmessungen. Es sei erwähnt, daß wir auch an ungetemperten

Tabelle 1. *Q_{ktn} von CaF_2 aus Messungen mit der Ionisationskammer*

Reflex	Pulverplatte 1 Riedel, getempert 800 °C, 1 Stunde	Pulverplatte 2 Merck, getempert 800 °C, 1 Stunde	Pulverplatte 3 Merck, getempert 800 °C, 1 Stunde	Pulverplatte 4 Merck, getempert 800 °C, 0,5 Stunden	Pulverplatte 5 Merck, getempert 800 °C, 0,5 Stunden	Mittelwert aus 1 bis 5
(111)	$1{,}888 \cdot 10^{-2}$	$1{,}855 \cdot 10^{-2}$	$1{,}799 \cdot 10^{-2}$	$1{,}820 \cdot 10^{-2}$	$1{,}703 \cdot 10^{-2}$	$1{,}813 \cdot 10^{-2}$
(220)	$2{,}396 \cdot 10^{-2}$	$2{,}200 \cdot 10^{-2}$	$2{,}304 \cdot 10^{-2}$	$2{,}221 \cdot 10^{-2}$	$2{,}272 \cdot 10^{-2}$	$2{,}279 \cdot 10^{-2}$
(311)		$5{,}064 \cdot 10^{-3}$	$5{,}128 \cdot 10^{-3}$	$4{,}910 \cdot 10^{-3}$	$4{,}800 \cdot 10^{-3}$	$4{,}976 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 2. *Ergebnis der Pulvermessungen an CaF_2 mit dem Zählrohrgoniometer (CuKα-Strahlung)*
Relative reflektierte Energie E in cm²

	Meßreihe								
hkl	1	2	3	4	5	6	7	8	Mittelwert
111	7,347	7,583	7,421	7,418	7,630	7,752	7,412	7,901	7,558
220	8,414	8,447	8,401	8,224	8,419	9,073	8,606	8,486	8,510
311	2,896	2,823 (2×)	2,824	2,765 (2×)	2,859 (2×)	3,065 (2×)	2,845	2,798 (3×)	2,856
400	1,256 (3×)	1,293 (3×)	1,119 (2×)	1,186 (2×)	1,009 (2×)	1,180 (3×)	1,182 (3×)	1,087 (3×)	1,172
331	1,115 (2×)	1,025 (2×)	1,054 (2×)	1,040 (2×)	1,120 (2×)	1,106 (2×)	1,177 (2×)	1,153 (3×)	1,102
422	2,115	2,113	2,038	2,149	2,150	2,105	2,093	2,080 (2×)	2,103
333 511	0,872 (2×)	0,905 (2×)	0,771	0,884 (2×)	0,951	0,955	0,989	1,001	0,908
440	0,831 (2×)	0,830 (2×)	0,777	0,688	0,754	0,645	0,767	0,794 (2×)	0,776
531				1,191	1,077 (3×)	1,113	1,261	1,243	1,148
620				1,481	1,752	1,521	1,500	1,433 (2×)	1,520

Pulvern Messungen durchgeführt haben, die wir jedoch zur Ermittlung der endgültigen Q-Werte nicht benutzen konnten, da die Halbwertsbreiten der Reflexe bei größeren Glanzwinkeln so groß waren, daß diese Reflexe nur schwer vom Untergrund getrennt werden konnten. Die Q-Werte dieser Reflexe waren stets zu niedrig.

Wie beim *LiF* beschrieben, haben wir aus den Relativmessungen die Q-Werte und die Strukturamplituden der starken Reflexe bis $\Sigma h^2 = 40$ abgeleitet, indem wir diese Reflexe zusammen mit den Reflexen (1, 1, 1), (2, 2, 0) und (3, 1, 1), deren Strukturamplituden aus den Pulvermessungen mit der Ionisationskammer bekannt waren, unter genau den gleichen Bedingungen registrierten. Auf diese Weise erhielten wir aus diesen 3 Reflexen eine Konstante $c = E/pPLF^2$ (wobei E, die Fläche unter der registrierten Kurve in Quadratzentimeter, ein Maß für die reflektierte Energie darstellt, p = Häufigkeitsfaktor, PL = Produkt aus Polarisations- und Lorenz-Faktor, F = Strukturamplitude), die alle winkelunabhängigen Faktoren wie Primärstrahlleistung, Länge des Spaltes am Zählrohr, Abstand Zählrohr-Präparat und den Schwächungskoeffizienten μ des Präparates enthält.

Wir erhielten für (1, 1, 1): $c = 1{,}2895 \cdot 10^{-4}$,
für (2, 2, 0): $c = 1{,}3981 \cdot 10^{-4}$
und für (3, 1, 1): $c = 1{,}3273 \cdot 10^{-4}$.

Mit dem Mittelwert $\bar{c} = 1{,}3383 \cdot 10^{-4}$ und den Mittelwerten von E haben wir für die starken Reflexe bis (6, 2, 0) die Strukturamplituden F und die Werte Q_{kin} errechnet. Im unteren Teil der Tab. 3 sind diese Werte zusammengestellt.

Die Extinktionsmessungen

Um für unsere Einkristallmessungen möglichst ideale Mosaikkristalle zu finden, haben wir auf die Auswahl geeigneten Materials besonderen Wert gelegt und natürlichen Flußspat aus den Lagerstätten Schwarzwald, Wölsendorf (Oberpfalz), Cumberland (England), Freiberg i. Sa., Sulzbach (Donau), St. Gotthard (Schweiz) neben synthetischem Flußspat, den uns die Firma E. Leitz, Wetzlar, zur Verfügung stellte, untersucht. Um die Eignung dieser Präparate für unsere Messungen festzustellen, haben wir von den verschiedenen Handstücken ca. 1,5 mm dicke planparallele Platten nach (1, 1, 0) geschliffen und an ihnen einige der stärksten Interferenzen gemessen. Viele dieser Kristalle waren ungeeignet, da sie stark aufgespaltene Reflexe lieferten,

Tabelle 3. *Angaben der Rechen- und Meßgrößen für Pulvermessungen*

hkl	Q_{kin}	F	F^2	E(cm²)	PL	p	PLF^2p	c	$\bar{c}$
111	$1{,}813 \cdot 10^{-2}$	15,481	239,66	7,558	30,57	8	58611	$1{,}2895 \cdot 10^{-4}$	
220	$2{,}279 \cdot 10^{-2}$	22,522	507,24	8,510	10,00	12	60869	$1{,}3981 \cdot 10^{-4}$	$1{,}3383\ 10^{-4}$
311	$4{,}976 \cdot 10^{-3}$	11,500	132,24	2,856	6,78	24	21518	$1{,}3273 \cdot 10^{-4}$	

hkl	E(cm²)	PL	p	$PLp\bar{c}\ 10^3$	F^2	F	Q_{kin}
111	7,558	30,57	8	32,729	230,93	15,20	$1{,}745 \cdot 10^{-2}$
220	8,510	10,00	12	16,060	529,89	23,02	$2{,}371 \cdot 10^{-2}$
311	2,856	6,78	24	21,770	131,19	11,45	$4{,}932 \cdot 10^{-3}$
400	1,172	4,29	6	3,448	339,91	18,44	$1{,}028 \cdot 10^{-2}$
331	1,102	3,54	24	11,377	96,86	9,84	$2{,}641 \cdot 10^{-3}$
422	2,103	2,90	24	9,305	226,01	15,03	$5{,}354 \cdot 10^{-3}$
333 } 511 }	0,908	2,75	8 } 16 24	5,886	77,13	8,78	$1{,}683 \cdot 10^{-3}$
440	0,776	2,81	12	4,506	172,21	13,12	$3{,}337 \cdot 10^{-3}$
531	1,148	3,02	48	19,394	59,19	7,69	$1{,}085 \cdot 10^{-3}$
620	1,520	3,78	24	12,147	125,13	11,19	$2{,}090 \cdot 10^{-3}$

die oft mehrere, bis zu 3° auseinanderliegende Maxima zeigten. Auch die synthetischen Kristalle mußten wegen zu hoher Extinktion ausgeschieden werden. Als geeignet erwiesen sich die Kristalle aus dem Schwarzwald. Bei ihnen waren keine Aufspaltungen der Registrierkurven zu beobachten und die Extinktion war verhältnismäßig gering.

Auch beim CaF_2 haben wir den Extinktionskoeffizienten $\varepsilon = f(Q)$ ermittelt, indem wir zwei parallel (1, 1, 0) geschliffene Platten aus Schwarzwälder Flußspat Schritt für Schritt dünner geschliffen und

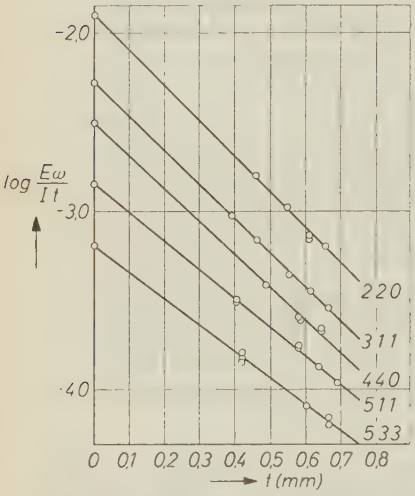


Abb. 1a. Extinktionsmessungen am Calciumfluorid, I. Teil. Messungen an den Reflexen (2, 2, 0) (3, 1, 1) (4, 4, 0) (5, 1, 1) und (5, 3, 3)

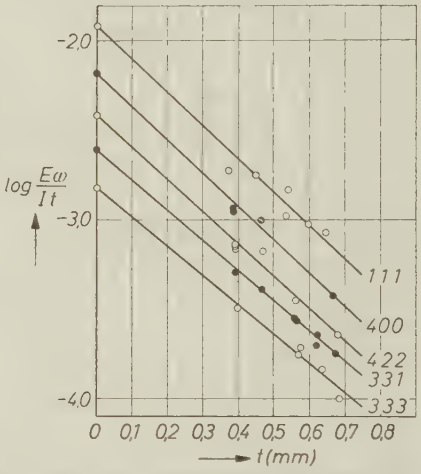


Abb. 1b. Extinktionsmessungen am Calciumfluorid, II. Teil. Messungen an den Reflexen (1, 1, 1) (4, 0, 0) (4, 2, 2) (3, 3, 1) und (3, 3, 3)

jedes Mal das integrale Reflexionsvermögen der zehn stärksten Reflexe und die Plattenstärke ermittelt haben. Alle Einkristallmessungen haben wir mit $MoK\alpha$-Strahlung durchgeführt. Im $\log \frac{E\,\omega}{I\,t}$-$t$-Diagramm erhielten wir dann für jeden Reflex den effektiven Schwächungskoeffizienten $\mu_{eff} = \mu_0 + \varepsilon$, woraus wir mit dem ebenfalls experimentell bestimmten Wert $\mu_0 = 33{,}0$ die Sekundärextinktionskoeffizienten ε berechnen konnten. In Tab. 4 sind die Ergebnisse der Extinktionsmessungen zusammengestellt und in den Abb. 1a und 1b die $\log \frac{E\,\omega}{I\,t}$-$t$-Diagramme graphisch dargestellt. Tab. 5 enthält die daraus für μ_{eff}, ε und Q_{dyn} berechneten Werte. Zum Vergleich sind in den letzten beiden Spalten der Tabelle 5 die aus den Pulvermessungen gewonnenen Werte

Tabelle 4. $\log \frac{E \cdot \omega}{J\,t} = f(t_0)$ *zur Bestimmung der Extinktion*

hkl	$t_0 = 6{,}43 \cdot 10^{-2}$	$6{,}39 \cdot 10^{-2}$	$5{,}95 \cdot 10^{-2}$	$5{,}42 \cdot 10^{-2}$	$5{,}35 \cdot 10^{-2}$	$4{,}50 \cdot 10^{-2}$	$4{,}22 \cdot 10^{-2}$	$3{,}77 \cdot 10^{-2}$
111	— 3,0783	—	— 3,0319	— 2,8351	— 2,9833	—	—	—
			— 3,0487					
220	— 3,1948	— 3,1317	— 3,1526	—	— 2,9746	— 2,9786	—	—
311	— 3,5394	—	— 3,4482	—	— 3,3482	— 3,1584	—	— 3,0202
400	— 3,4323	—	—	—	—	— 3,0101	—	— 2,9477
								— 2,9513
331	— 3,7519	—	— 3,7108	— 3,5563	— 3,5753	— 3,4017	—	— 3,3203
			— 3,6536					
422	— 3,6504	—	—	—	—	—	— 3,1814	— 3,1588
							— 3,1814	— 3,1429
								— 3,1495
511	— 3,9607	—	— 3,8680	— 3,7502	— 3,7704	—	—	— 3,4970
								— 3,4993
333	- 4,0012	—	— 3,8469	— 3,7164	— 3,7555	—		— 3,4993
440	—	—	— 3,6667	— 3,6101	— 3,5893	— 3,4071	—	—
		—	— 3,6588					
533	—	—	— 4,1914	— 4,0887	—	—	—	— 3,8350
			— 4,1519					— 3,7913
								— 3,8438

t_0 in Zentimeter.

Q_{kin} und der Quotient $\frac{Q_{kin}}{Q_{dyn}}$ angegeben. In der Abb. 2 ist die Funktion $\varepsilon = f(Q_{dyn})$ gezeichnet. Für kleine Q_{dyn}-Werte läßt sich die Kurve

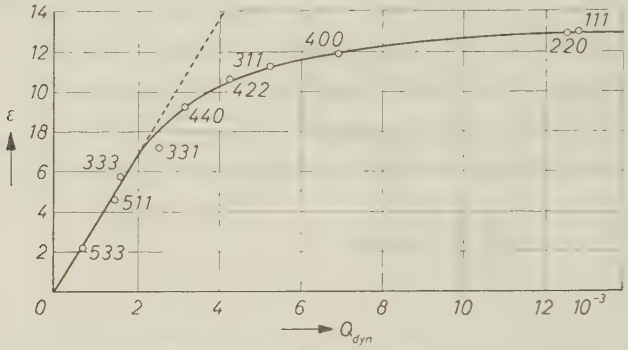


Abb. 2. Die Ergebnisse der Extinktionsmessungen am Calciumfluorid. Die Extinktionsfunktion $\varepsilon = f(Q_{dyn})$

Tabelle 5. *Experimentell bestimmte Schwächungskoeffizienten μ_{eff}, Extinktionskoeffizienten ε und Q_{dyn}-Werte der stärksten Reflexe*
Zum Vergleich sind in den letzten beiden Spalten die aus den Pulvermessungen erhaltenen Q_{kin}-Werte mit Fehlerschranken sowie die Quotienten $\frac{Q_{kin}}{Q_{dyn}}$ aufgeführt.

khl	μ_{eff}	ε	$Q_{dyn}10^5$	$Q_{kin}10^5$	$\frac{Q_{kin}}{Q_{dyn}}$
111	45,80	12,80	1290*	1745 ± 58	1,353
220	45,83	12,83	1260	2371 ± 78	1,882
311	44,23	11,23	529,6	493,2 ± 40	0,931
400	45,00	12,00	718,0*	1028 ± 34	1,432
331	40,22	7,22	253,7	264,1 ± 8,7	1,041
422	43,74	10,74	426,4	535,4 ± 17,8	1,256
511	37,60	4,60	143,2	168,3 ± 5,6	1,175
333	38,82	5,82	159,0		1,058
440	42,30	9,30	315,0*	333,7 ± 11,1	1,059
531	36,71	3,71		108,5 ± 3,6	
620	40,14	7,14		209,0 ± 6,9	

* Auf Grund graphischer Extrapolation gewonnen.

$\varepsilon = f(Q_{dyn})$ gut durch die Gerade $\varepsilon = 3444\, Q_{dyn}$ annähern, welche als Korrekturfunktion für schwächere Reflexe geeignet ist.

Gehen wir nochmals zu den letzten Spalten der Tab. 5 zurück und vergleichen die Q_{dyn}-Werte, die aus Messungen an Pulverpräparaten resultierten und von denen wir annehmen können, daß sie keine Ex-

tinktionseffekte zeigen, mit den Q_{dyn}-Werten, die aus Einkristallmessungen abgeleitet wurden und für die die Sekundärextinktion durch die Extrapolation auf $t = 0$ schon berücksichtigt wurde, so stellen wir in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen[2] fest, daß die Q_{kin} (mit einer einzigen Ausnahme) größer als die Q_{dyn}-Werte sind. Bilden wir die Quotienten Q_{kin}/Q_{dyn}, so sehen wir, daß diese sich um so mehr der 1 nähern, je schwächere Reflexe wir betrachten. So finden wir für die beiden noch einwandfrei vermeßbaren Reflexe (3, 3, 1) und (4, 4, 0) für diese Quotienten die Werte $1{,}04_5$ bzw. 1,06.

Wir hatten in unserer Untersuchung über LiF[2] den gleichen Effekt gefunden und versucht, ihn mit der Primärextinktion zu erklären und durch den einfachen Ansatz $Q_{kin}/Q_{dyn} = \frac{\pi\, \Gamma_i}{f_i\,(\Gamma_i)}$ zu korrigieren. Beim CaF_2 sind die Korrekturen geringer, da die Quotienten näher bei 1 liegen. Wir sind den gleichen Weg gegangen und haben die obige Gleichung nach Γ_i aufgelöst und daraus die Größe d der kohärent streuenden Bereiche für die verschiedenen Reflexe sowohl für den Durchstrahlungsfall als auch für die Oberflächenreflexion berechnet und für beide Fälle eine Reihe von Zahlenwerten für d erhalten. Durch Mittelwertbildung fanden wir:

$$d_1 = 2{,}63 \cdot 10^{-4}\ \text{cm für Oberflächenreflexion und}$$
$$d_2 = 6{,}04 \cdot 10^{-4}\ \text{cm für den Durchstrahlungsfall.}$$

Aus den gleichen Gründen wie beim LiF schienen uns auch für das CaF_2 die für Oberflächenreflexion abgeleiteten Beziehungen mit den experimentell gefundenen Werten besser übereinzustimmen. Wir haben daher für die schwächeren Reflexe die Korrektur nach dieser Funktion errechnet. Es zeigte sich, daß die erforderliche Korrektur für den Reflex (4, 4, 4) mit 1,8% (bezogen auf Q_{dyn}) am größten ist; für den Reflex (6, 4, 2) beträgt sie 1% und nimmt dann mit steigendem Glanzwinkel sehr rasch ab. Da die Korrektur für die schwächeren Reflexe innerhalb unserer Fehlergrenzen lag, haben wir sie nur für die beiden Reflexe (4, 4, 4) und (6, 4, 2) berücksichtigt.

Zusammenfassend ist zu den Extinktionsmessungen folgendes zu sagen: Die Untersuchung der starken Reflexe ergab, daß die aus Messungen an Einkristallen unter Berücksichtigung des Extinktionskoeffizienten ε abgeleiteten Q_{dyn} kleiner waren als die aus Pulvermessungen berechneten Q_{kin}. Wir haben daher die Q-Werte der starken Reflexe bis $\Sigma h^2 = 40$ aus Pulvermessungen ermittelt. Da sich der

Quotient $\frac{Q_{kin}}{Q_{dyn}}$ bei den schwächsten Reflexen dieser Gruppe dem Wert 1 hinreichend stark näherte, konnte auf die Korrektur der Primärextinktion aller Reflexe ab (6, 4, 2) verzichtet werden. Für diese haben wir $Q_{dyn} = Q_{kin}$ gesetzt. Die Werte Q_{dyn} haben wir entweder direkt aus Extinktionsmessungen ermittelt oder aus dem integralen Reflexionsvermögen unter Benutzung der Korrekturfunktion $\varepsilon = 3444\, Q_{dyn}$ berechnet. Auch diese Korrekturen waren sehr klein.

Die Ermittlung der Strukturamplituden

Wie im vorhergehenden Abschnitt dargelegt, haben wir die im Durchstrahlungsfall vermessenen schwächeren Reflexe mit der Funktion $\varepsilon = 3444\, Q_{dyn}$ korrigiert. Zu Kontrollzwecken und aus Intensitätsgründen haben wir einige der schwächeren Reflexe sowie die schwächsten Reflexe in Oberflächenreflexion vermessen. Die dazu benutzten Platten, die parallel zu (1, 0, 0) bzw. (1, 1, 1) geschliffen waren, entstammten dem gleichen Handstück, von dem auch unsere für die Extinktionsmessungen benutzten Platten abgespalten worden waren. Da anzunehmen war, daß alle Platten einen ähnlichen Mosaikbau hatten, haben wir auch für die Oberflächenreflexion mit derselben Korrekturfunktion gearbeitet, zumal die erforderlichen Korrekturen sich als sehr klein erwiesen. Aus Tab. 6, die alle Meßergebnisse enthält, kann die gute Übereinstimmung der Q-Werte aller in Oberflächenreflexion und in Durchstrahlungsreflexion vermessener Reflexe abgelesen werden. Neben ε und Q enthält Tab. 6 die Mittelwerte von Q mit ihren Fehlergrenzen. Es sei bemerkt, daß Q auf die gesamte Elementarzelle bezogen ist.

Aus den Q-Werten wurden die Strukturamplituden F_{exp} berechnet, die zusammen mit ihren Fehlergrenzen in Tab. 7 zusammengestellt sind. Die Strukturamplituden sind auf eine Formeleinheit CaF_2 bezogen. Für die Berechnung haben wir folgende Konstanten verwendet: $e = 4{,}802 \cdot 10^{10}$ e. st. E., $m = 9{,}107 \cdot 10^{-28}$ g, $\lambda = 0{,}711 \cdot 10^{-8}$ cm, $c = 2{,}998 \cdot 10^{10}$ cm/sec, Gitterkonstante von $CaF_2 = 5{,}45 \cdot 10^{-8}$ cm. Zu den Fehlerschranken, die wir für die Strukturamplituden angegeben haben, ist noch eine Bemerkung zu machen:

Wegen des hohen Schwächungskoeffizienten von Calciumfluorid sind bei den sehr schwachen Reflexen die Flächen unter den Registrierkurven von der Größe 1 bis 2 cm². Bei großem $\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$ ist außerdem

Tabelle 6. *Zusammenstellung der aus den Einkristallmessungen abgeleiteten* Q_{dyn}

Es bedeuten:

I Einkristallplatte im Durchstrahlungsfall vermessen, angeschliffene Fläche (1, 1, 0); $t_0 = 0{,}378$ mm
II Einkristallplatte im Durchstrahlungsfall vermessen, angeschliffene Fläche (1, 1, 0); $t_0 = 0{,}450$ mm
III Einkristallplatte im Durchstrahlungsfall vermessen, angeschliffene Fläche (1, 1, 0); $t_0 = 0{,}544$ mm
IV Einkristallplatte im Durchstrahlungsfall vermessen, angeschliffene Fläche (1, 1, 0); $t_0 = 0{,}595$ mm
V Einkristallplatte im Reflexionsfall vermessen, angeschliffene Fläche (1, 0, 0)
VI Einkristallplatte im Reflexionsfall vermessen, angeschliffene Fläche (1, 1, 1)

Die meisten der angegebenen Q-Werte beruhen auf mehreren Messungen, deren Zahl in Klammern angegeben ist.

hkl	$Q_{\mathrm{I}} \cdot 10^5$	$Q_{\mathrm{II}} \cdot 10^5$	$Q_{\mathrm{III}} \cdot 10^5$	$Q_{\mathrm{IV}} \cdot 10^5$	$Q_{\mathrm{V}} \cdot 10^5$	$Q_{\mathrm{VI}} \cdot 10^5$	ε	$Q_{\mathrm{Mittel}} \cdot 10^5$
200	3,844 (3×)	3,411 (2×)	2,654 (2×)		2,797		0,11	3,31 ± 0,21
222		16,99 (2×)	16,55 (2×)			13,66	0,56	16,15 ± 0,83
420	16,72		18,84				0,61	17,58 ± 0,86
600	13,79 (3×)	12,47	12,91 (4×)		13,86 (2×)		0,46	13,28 ± 0,36
442	13,85 (3×)	13,24	12,52 (4×)			13,96 (2×)	0,46	13,28 ± 0,36
533	67,40 (2×)	70,82 (2×)	70,21				2,39	69,33 ± 2,84
622	11,77 (3×)	11,21					0,40	11,63 ± 0,40
444			146,9 (2×)	146,9 (2×)		130,3	4,92	145,4 ± 4,2
711	48,59 (3×)		53,30	51,82	51,54		1,76	51,21 ± 1,38
551			48,04	48,73			1,67	48,39 ± 1,31
640			nicht vermess.					
642		111,7 (2×)					3,47	101,9 ± 3,2
553	39,02 (3×)		36,50	37,43		39,13 (2×)	1,33	38,46 ± 1,43
731			nicht vermess.					
800	67,81		79,14	77,50	75,83 (3×)		2,64	75,32 ± 2,00
733	29,31 (3×)			29,46		30,51 (2×)	1,03	29,80 ± 0,94
820					8,355 (2×)		0,29	8,36 ± 0,39

Tabelle 6. *(Fortsetzung)*

hkl	$Q_I \cdot 10^5$	$Q_{II} \cdot 10^5$	$Q_{III} \cdot 10^5$	$Q_{IV} \cdot 10^5$	$Q_V \cdot 10^5$	$Q_{VI} \cdot 10^5$	ε	$Q_{Mittel} \cdot 10^5$
644	7,531 (3×)		6,674 (2×)			7,651 (2×)	0,25	7,32 ± 0,27
822			55,21 (2×)		62,55 (2×)		2,03	58,88 ± 3,06
660	47,64 (3×)		48,80 (4×)	52,47			1,68	48,82 ± 1,30
555		21,24				25,02 (4×)	0,84	24,26 ± 1,04
751			nicht vermess.					
662	6,266 (3×)		5,666			6,513 (2×)	0,22	6,25 ± 0,23
840					45,48 (2×)		1,57	45,48 ± 1,86
911		17,90	17,11		20,38 (2×)		0,65	18,94 ± 0,87
753			nicht vermess.					
842					6,083 (4×)		0,21	6,08 ± 0,24
664	31,25 (2×)	32,33				38,08 (3×)	1,22	35,35 ± 1,67
931					16,93 (2×)		0,58	16,93 ± 0,20
844		28,58	27,00			30,98 (2×)	1,03	29,92 ± 1,61
933				12,35 (3×)	15,33 (2×)	12,91 (2×)	0,46	13,36 ± 0,52
771				12,05 (3×)		14,27 (2×)	0,45	12,94 ± 0,54
755				13,05 (3×)		15,26 (2×)	0,48	13,93 ± 0,54
1000	4,728 (3×)				5,366 (7×)		0,18	5,18 ± 0,11
860			nicht vermess.					
1020					29,24 (4×)		1,01	29,25 ± 0,50
862			nicht vermess.					
773						12,06 (2×)	0,42	12,06 ± 0,20
951					11,88 (2×)		0,41	11,88 ± 0,90
1022					4,147 (4×)		0,14	4,15 ± 0,38
666						4,216 (4×)	0,15	4,22 ± 0,37
953					10,93 (2×)		0,38	10,93 ± 0,94
1040					3,703 (2×)		0,13	3,70 ± 0,04

Tabelle 6. *(Fortsetzung)*

hkl	$Q_{\mathrm{I}} \cdot 10^5$	$Q_{\mathrm{II}} \cdot 10^5$	$Q_{\mathrm{III}} \cdot 10^5$	$Q_{\mathrm{IV}} \cdot 10^5$	$Q_{\mathrm{V}} \cdot 10^5$	$Q_{\mathrm{VI}} \cdot 10^5$	ε	$Q_{\mathrm{Mittel}} \cdot 10^5$
864			nicht vermess.					
1042					21,67 (4×)		0,75	21,67 ± 0,65
1111					9,923 (2×)		0,34	9,92 ± 0,09
775	9,647 (2×)					10,85 (2×)	0,35	10,25 ± 0,20
880	14,49 (3×)				18,06 (2×)		0,55	15,92 ± 1,11
1131					8,563 (2×)		0,29	8,56 ± 0,20
955					7,915 (2×)	8,501 (4×)	0,29	8,31 ± 0,16
971					8,684 (2×)		0,30	8,68 ± 0,31
1044					3,291	2,940 (2×)	0,10	3,01 ± 0,16
882						2,839 (2×)	0,10	2,98 ± 0,20
866						15,67 (3×)	0,54	15,67 ± 0,43
1060					17,85 (4×)		0,61	17,85 ± 0,82
1133					7,327 (2×)	8,342 (4×)	0,28	8,01 ± 0,72
973					8,375 (4×)		0,29	8,38 ± 0,72
1062					3,317 (2×)		0,11	3,32 ± 0,11
1200	13,92 (3×)				16,69 (4×)		0,53	15,50 ± 0,86
884	13,96 (3×)					14,53 (3×)	0,49	14,11 ± 0,77
777						8,040 (2×)	0,28	8,04 ± 0,90
1151					7,393 (2×)		0,25	7,39 ± 0,18
1220					3,099 (6×)		0,11	3,10 ± 0,15
1222					14,91 (2×)		0,51	14,91 ± 0,50
1064					14,19 (4×)		0,49	14,19 ± 0,12
1153					6,529 (2×)		0,22	6,53 ± 0,22
975					7,349 (4×)		0,25	7,35 ± 0,67
1240					13,72		0,47	13,72 ± 0,70
991						6,561 (2×)	0,23	6,56 ± 0,06

Tabelle 6. *(Fortsetzung)*

hkl	$Q_{I} \cdot 10^5$	$Q_{II} \cdot 10^5$	$Q_{III} \cdot 10^5$	$Q_{IV} \cdot 10^5$	$Q_{V} \cdot 10^5$	$Q_{VI} \cdot 10^5$	ε	$Q_{Mittel} \cdot 10^5$
886						2,047 (2×)	0,07	2,05 ± 0,15
1080					2,491 (3×)		0,09	2,49 ± 0,24
1242					2,375 (3×)		0,08	2,38 ± 0,18
1082					12,35 (4×)		0,43	12,35 ± 0,65
1311					7,054 (2×)		0,24	7,05 ± 0,09
1155					6,681 (2×)	5,134 (2×)	0,21	5,99 ± 0,48
993						6,412 (2×)	0,22	6,41 ± 0,09
1171					6,432 (2×)		0,22	6,43 ± 0,08
1066					2,664 (2×)	2,048 (2×)	0,08	2,24 ± 0,18
1244					12,87 (4×)		0,46	13,45 ± 1,28
977						5,820 (2×)	0,20	5,82 ± 0,08
1331					6,806 (2×)		0,23	6,81 ± 0,07
1173					5,965 (2×)		0,21	5,97 ± 0,19
1260					3,113 (2×)		0,11	3,11 ± 0,06
1084					2,311 (4×)		0,08	2,31 ± 0,19
1262					13,32 (2×)		0,46	13,32 ± 0,40
1333						5,315 (4×)	0,18	5,32 ± 0,54
995						5,139 (2×)	0,18	5,14 ± 0,21
888						12,67 (2×)	0,44	12,67 ± 1,26
1351					6,299 (2×)		0,22	6,30 ± 0,26
1175					6,760 (2×)		0,23	6,76 ± 0,42
1400					2,487 (3×)		0,09	2,49 ± 0,26
1264					2,101 (4×)		0,07	2,10 ± 0,14
1420					13,82 (2×)		0,48	13,82 ± 0,34
10100					12,40 (2×)		0,43	12,40 ± 0,20
1086					12,18 (2×)		0,42	12,18 ± 0,40

Tabelle 6. *(Fortsetzung)*

hkl	$Q_{\mathrm{I}} \cdot 10^5$	$Q_{\mathrm{II}} \cdot 10^5$	$Q_{\mathrm{III}} \cdot 10^5$	$Q_{\mathrm{IV}} \cdot 10^5$	$Q_{\mathrm{V}} \cdot 10^5$	$Q_{\mathrm{VI}} \cdot 10^5$	ε	$Q_{\mathrm{Mittel}} \cdot 10^5$
1355					6,027 (2×)		0,21	6,03 ± 0,10
1191			nicht vermess.					
1422					13,136 (2×)		0,11	3,14 ± 0,03
10102						2,282 (2×)	0,08	2,28 ± 0,31
1280					13,03 (2×)		0,45	13,03 ± 0,10
1440					3,570 (2×)		0,12	3,57 ± 0,26
1282					3,014 (2×)		0,10	3,01 ± 0,31

– bedingt durch die Struktur des Kristallmaterials – die Halbwertsbreite der Reflexe sehr groß und die Grundlinie, die für die Planimetrierung der Reflexe gezogen werden muß, hat eine Länge bis zu 10 cm. Aus diesen ungünstigen Verhältnissen ergibt sich eine besonders große Unsicherheit in der Bestimmung der Registrierfläche und damit des integralen Reflexionsvermögens. Trotzdem erhielten wir auch bei diesen Reflexen rein rechnerisch im allgemeinen einen Fehler von nur wenigen Prozenten. Wir müssen aber unter diesen Bedingungen mit größeren systematischen Fehlern, wie sie z. B. durch die Festlegung der Grundlinie bedingt sind, rechnen und die in Tab. 7 für die sehr schwachen Reflexe angegebenen Fehler dürften mehr ein Maß für die Reproduzierbarkeit der Messung als für den absoluten Fehler sein. Das erkennt man, wenn man im Bereich großer $\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$ ($> 0{,}8$) die für F_{exp} angegebenen Fehlergrenzen mit der Differenz $F_{exp} - F_{symm}$ bzw. $F_{exp} - F_{anal}$ (siehe weiter unten) vergleicht.

Wenn wir trotz dieser Schwierigkeiten die sehr schwachen Reflexe vermessen haben, so geschah es in der Absicht, auch im Bereich großer $\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$ den Verlauf von F_{symm} möglichst genau zu bestimmen. Abb. 3 zeigt, daß wegen der großen Zahl der Meßpunkte der Verlauf von F_{symm} auch in diesem Bereich zuverlässig angegeben werden kann, auch wenn der Fehler des einzelnen Meßpunktes prozentual größer ist. Da im Bereich großer $\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$-Werte F_{symm} mit F_{anal} (siehe weiter unten) zusammenfällt, haben wir in Tab. 7 ab $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}8$ nur noch F_{anal} angegeben.

Tabelle 7. *Zusammenstellung der Meßergebnisse für das Calciumfluorid*

hkl	Σh^2	ϑ	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$	$\overline{PL}$	$F_{exp} \pm \Delta F$	F_{symm}	$\Delta = F_{symm} - F_{anal}$	F_{theor}
111	3	6°29′	0,1589	4,3437	15,20 ± 0,25	15,10	0,799	15,08
200	4	7°29′	0,1835	3,7392	0,71 ± 0,02	0,71	− 0,177	0,83
220	8	10°37′	0,2595	2,5797	23,02 ± 0,38	23,06	0,485	22,70
311	11	12°29′	0,3043	2,1590	11,45 ± 0,19	11,53	0,152	11,10
222	12	13°03′	0,3178	2,0547	2,12 ± 0,04	2,12	− 0,518	2,31
400	16	15°07′	0,3670	1,7367	18,44 ± 0,31	18,40	1,217	16,70
331	19	16°30′	0,3999	1,5652	9,84 ± 0,16	9,78	0,259	8,80
420	20	16°57′	0,4103	1,5166	2,58 ± 0,06	2,58	− 0,546	2,43
422	24	18°32′	0,4494	1,3603	15,03 ± 0,25	15,40	1,473	13,46
511 333	27	19°48′	0,4767	1,2531	8,78 ± 0,15	8,74	0,570	7,65
440	32	21°38′	0,5190	1,1125	13,12 ± 0,22	13,07	1,248	11,58
531	35	22°41′	0,5428	1,0527	7,69 ± 0,13	7,64	0,415	6,91
600 442	36	23°01′	0,5505	1,0324	2,72 ± 0,03 2,72 ± 0,04	2,75	− 0,473	2,81
620	40	24°21′	0,5802	0,9590	11,19 ± 0,19	11,18	0,808	10,25
533	43	25°18′	0,6016	0,9111	6,61 ± 0,14	6,61	0,145	6,33
622	44	25°37′	0,6086	0,8962	2,73 ± 0,05	2,75	− 0,327	2,83
444	48	26°51′	0,6356	0,8417	9,96 ± 0,15	9,87	0,658	9,28
711 551	51	27°44′	0,6552	0,8055	6,04 ± 0,08 5,87 ± 0,08	5,95	0	5,90
640	52	28°02′	0,6616	0,7942	—	2,72	− 0,218	2,80
642	56	29°12′	0,6865	0,7434	8,87 ± 0,15	8,82	0,354	8,47
553 731	59	30°03′	0,7047	0,7244	5,52 ± 0,10	5,55	0,066	5,48
800	64	31°26′	0,7339	0,6829	7,96 ± 0,10	7,96	0,176	7,81

Tabelle 7. *(Fortsetzung)*

hkl	Σh^2	ϑ	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$	$\overline{P}L$	$F_{exp} \pm \Delta F$	F_{symm}	$\Delta = F_{symm} - F_{anal}$	F_{theor}
733	67	32°15′	0,7509	0,6611	5,09 ± 0,08	5,16	0,069	5,13
820	68	32°31′	0,7565	0,6542	2,71 ± 0,06	2,61	− 0,016	2,64
644					2,54 ± 0,05			
822	72	33°35′	0,7785	0,6287	7,33 ± 0,19	7,30	0,094	7,21
660					6,62 ± 0,09			
555	75	34°22′	0,7945	0,6115	4,77 ± 0,10	4,80	0,050	4,78
751								
662	76	34°28′	0,7998	0,6062	2,43 ± 0,04	2,47	− 0,005	2,50

hkl	Σh^2	ϑ	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$	$\overline{P}L$	$F_{exp} \pm \Delta F$	F_{anal}
840	80	35°40′	0,8206	0,5865	6,67 ± 0,14	6,70
911	83	36°26′	0,8358	0,5732	4,36 ± 0,10	4,45
753						4,45
842	84	36°41′	0,8408	0,5692	2,48 ± 0,05	2,35
664	88	37°42′	0,8606	0,5542	6,05 ± 0,14	6,26
931	91	38°27′	0,8752	0,5443	4,23 ± 0,03	4,17
844	96	39°42′	0,8989	0,5307	5,69 ± 0,15	5,88
933	99	40°26′	0,9128	0,5240	3,83 ± 0,07	3,92
771					3,78 ± 0,08	
755					3,91 ± 0,08	
1000	100	40°41′	0,9174	0,5220	2,39 ± 0,03	2,11
860						
1020	104	41°40′	0,9356	0,5151	5,71 ± 0,05	5,50
862						

Tabelle 7. *(Fortsetzung)*

hkl	Σh^2	ϑ	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$	$\overline{PL}$	$F_{exp} \pm \Delta F$	F_{anal}
773					3,68 ± 0,03	
951	107	42°24′	0,9490	0,5111	3,65 ± 0,14	3,69
1022					2,16 ± 0,10	
666	108	42°39′	0,9534	0,5100	2,18 ± 0,10	1,99
953	115	43°51′	0,9838	0,5012	3,54 ± 0,15	3,47
1040						
864	116	44°36′	0,9881	0,5031	2,05 ± 0,01	1,89
1042	120	45°30′	1,005	0,5052	4,96 ± 0,07	4,86
1111					3,41 ± 0,03	
775	123	46°20′	1,017	0,5060	3,35 ± 0,02	3,28
880	128	47°32′	1,038	0,5110	4,23 ± 0,15	4,57
1131					3,09 ± 0,04	
955	131	48°16′	1,050	0,5148	3,04 ± 0,03	3,09
971					3,11 ± 0,05	
1044					1,82 ± 0,05	
882	132	48°30′	1,054	0,5163	1,82 ± 0,06	1,69
866					4,15 ± 0,06	
1060	136	49°29′	1,070	0,5235	4,43 ± 0,10	4,31
1133					2,95 ± 0,13	
973	139	50°14′	1,082	0,5302	3,01 ± 0,13	2,91
1062	140	50°29′	1,086	0,5328	1,89 ± 0,03	1,60
1200					4,05 ± 0,11	
884	144	51°28′	1,101	0,5438	3,86 ± 0,11	4,06
777					2,89 ± 0,16	
1151	147	52°12′	1,112	0,5531	2,77 ± 0,03	2,75
1220	148	52°29′	1,116	0,5570	1,79 ± 0,04	1,52

Tabelle 7. *(Fortsetzung)*

hkl	Σh^2	ϑ	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$	$\overline{P}L$	$F_{exp} \pm \Delta F$	F_{anal}
1222	152	53°30′	1,131	0,5724	3,87 ± 0,07	3,83
1064					3,77 ± 0,12	
1153	155	54°16′	1,142	0,5854	2,53 ± 0,04	2,60
975					2,69 ± 0,12	
1240	160	55°34′	1,160	0,6103	3,59 ± 0,09	3,62
991	163	56°21′	1,171	0,6273	2,45 ± 0,06	2,46
886					1,36 ± 0,05	
1080	164	56°37′	1,175	0,6334	1,50 ± 0,07	1,36
1242					1,47 ± 0,06	
1082	168	57°41′	1,189	0,6593	3,28 ± 0,09	3,41
1311					2,44 ± 0,01	
1155	171	58°30′	1,200	0,6812	2,25 ± 0,09	2,32
993					2,33 ± 0,02	
1171					2,33 ± 0,02	
1066	172	58°46′	1,203	0,6889	1,34 ± 0,05	1,29
1244	176	59°50′	1,217	0,7205	3,27 ± 0,16	3,22
977					2,11 ± 0,01	
1331	179	60°44′	1,227	0,7501	2,28 ± 0,01	2,19
1173					2,14 ± 0,03	
1260	180	61°01′	1,231	0,7600	1,53 ± 0,02	1,22
1084					1,32 ± 0,05	
1262	184	62°11′	1,244	0,8029	3,09 ± 0,05	3,05
1333	187	63°03′	1,255	0,8389	1,91 ± 0,10	2,07
995					1,88 ± 0,04	
888	192	64°27′	1,271	0,9076	2,83 ± 0,14	2,88

Tabelle 7. *(Fortsetzung)*

hkl	Σh^2	ϑ	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$	$\overline{P}L$	$F_{exp} \pm \Delta F$	F_{anal}
1351						
1175	195	65°24′	1,281	0,9553	1,95 ± 0,04	1,96
1400					2,02 ± 0,06	
1264	196	65°54′	1,284	0,9724	1,22 ± 0,06	1,10
1420					1,11 ± 0,04	
10100	200	67°19′	1,297	1,0480	2,75 ± 0,03	2,72
1086					2,61 ± 0,02	
1353					2,58 ± 0,04	
1191	203	68°21′	1,307	1,1189	1,76 ± 0,01	1,85
1422						
10102	204	68°36′	1,310	1,1355	1,26 ± 0,01	1,04
1280	208	70°05′	1,323	1,2438	1,07 ± 0,07	
1440					2,45 ± 0,01	2,57
1282	222	71°41′	1,337	1,3802	1,22 ± 0,05	
					1,12 ± 0,06	0,98

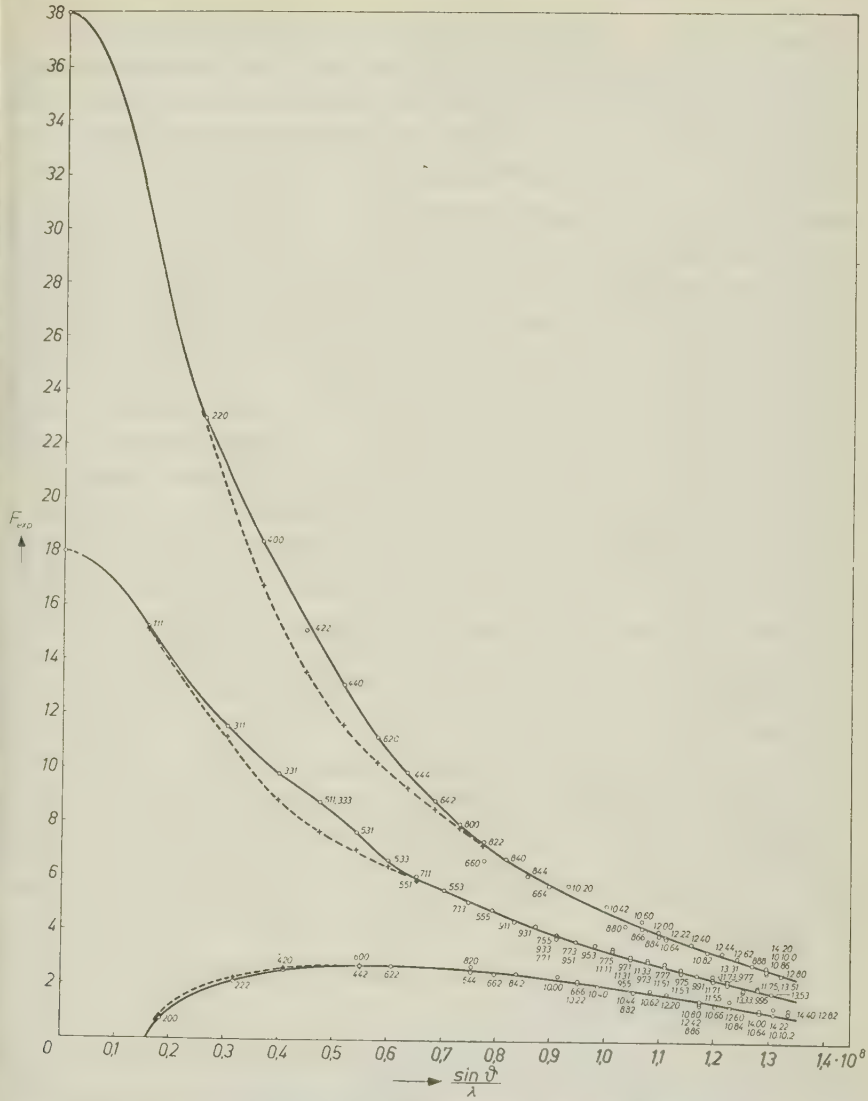


Abb. 3. Die Strukturamplituden F_{exp} (bezogen auf eine Formeleinheit CaF_2) sowie die glatten Kurven F_{symm} und F_{theor}

Im Bereich kleiner $\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$ ($< 0{,}8$) fallen dagegen die F_{symm} mit wenigen Ausnahmen[5] mit den F_{exp} innerhalb der Fehlergrenzen zusammen.

[5] Eine ausführliche Untersuchung dieser Ausnahmen zeigt, daß die Berücksichtigung der Abweichungen F_{exp}-F_{symm} auf Wellungen in der Elektronendichte führt, der wir keine Bedeutung beimessen.

Um F_{symm} bzw. F_{anal} mit den theoretischen Atomformamplituden vergleichen zu können, müssen wir für Calcium und Fluor die Konstanten B des Debye-Wallerschen Temperaturfaktors bestimmen. Für Fluor haben wir hierzu die von Berghuis u.a.[6] angegebenen Atomformamplituden benutzt. Für das Calcium-Ion im Gebiet $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} > 0{,}8$ haben wir die Werte dieser Autoren für das Calcium-Atom, für kleinere Winkelwerte die von James und Brindley[7] für das Calcium-Ion angegebenen Atomformamplituden verwendet, die ebenfalls aus Hartree-Dichten berechnet wurden. Die Unterschiede in den Atomformamplituden des Calcium-Ions und des Calcium-Atoms sind ab etwa $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}75$ zu vernachlässigen. Da die benutzte Wellenlänge in der Nähe der K-Absorptionskante des Calciums liegt ($\lambda/\lambda_K = 0{,}23$), haben wir die Atomformamplituden des Calcium-Ions wegen anomaler Streuung korrigiert (siehe hierzu den Abschnitt: Einfluß der Meßfehler).

Mit diesen Atomformamplituden haben wir im Gebiet zwischen $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}8$—$1{,}3$ für das Fluor-Ion die Konstante B zu 0,67 ermittelt. Die B-Werte für das Calcium sind nicht exakt konstant. Im Gebiet $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 1{,}3$ liegen sie bei 0,44 und nehmen nach kleineren Werten von $\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$ in gesetzmäßger Weise zu. Bei $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}8$ fanden wir $B = 0{,}47$. Extrapoliert man auf kleinere Winkel, so kommt man zu $B = 0{,}49$.

In der letzten Spalte der Tab. 7 sind die mit diesen B-Werten berechneten theoretischen Atomformamplituden F_{theor} angegeben und in Abb. 3 eingezeichnet. Für Reflexe ab $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}8$ fällt F_{theor} und F_{anal} zusammen.

Diskussion der gemessenen Strukturamplituden

Aus Tab. 7 kann man entnehmen, daß die angegebenen Fehlergrenzen der F_{exp} bei den starken Reflexen bei 1,7 % liegen, während sie für schwächere Reflexe etwa 2,5 % betragen. Diese Fehlergrenzen sind als Fehler der Mittelwerte von F_{exp} geringer als die Fehler der Einzelmessungen, die wir im folgenden abzuschätzen versuchen. Betrachten wir die Fehler in der Bestimmung des integralen Reflexionsvermögens, so ist zunächst der Fehler in der Bestimmung der Primärstrahl-

[6] J. Berghuis, Ij. M. Haanappel, M. Potters, B. O. Loopstra, C. H. McGillavry und A. L. Veenendaal, Acta Crystallogr. 8 (1955) 478.

[7] R. W. James und G. W. Brindley, Z. Kristallogr. 78 (1931) 470.

leistung zu erwähnen. Dieser Fehler wurde in unserer ersten Veröffentlichung zu etwa 1% angegeben. Inzwischen haben wir uns etwas eingehender mit dem Problem befaßt und den Absorptionskoeffizienten der Glasplatten als Funktion der Betriebsdaten der Röntgenröhre und als Funktion des Querschnitts des Primärstrahls untersucht. Aus diesen Messungen ergab sich, daß wegen der geringen kurzwelligen Anteile des vom Monochromator reflektierten Strahls der experimentell bestimmte Absorptionskoeffizient der Glasplatten mit steigender Röhrenspannung und steigendem Strahlenquerschnitt abnimmt. Eingehendere Überlegungen zeigten, daß der hierdurch bedingte Fehler ca. 1,5% betragen kann. Hinzu kommen noch kleinere Unsicherheiten, die mit den langperiodischen Schwankungen der Leistung des Primärstrahls zusammenhängen, so daß wir im ungünstigen Fall mit einem Fehler von 2% rechnen müssen.

Wie wir bereits in unserer ersten Arbeit dargelegt haben[8], liegt die größte Unsicherheit bei der Bestimmung der reflektierten Energie in der Festlegung der Grundlinie der Registrierkurve der Reflexe. Wir hatten seinerzeit den Fehler zu 2% angegeben, unter der Voraussetzung, daß einwandfreie Monochromatoren verwendet werden, die einen Primärstrahl geringer spektraler Breite liefern. Bei den schwächsten Reflexen kann dieser Fehler jedoch – worauf wir oben bereits hingewiesen haben – bedeutend größer werden.

Insgesamt müssen wir bei der Einzelmessung des integralen Reflexionsvermögens bei starken und mittelschwachen Reflexen selbst in günstigen Fällen mit einem Fehler von 4% in Q, d. h. von 2% in F rechnen. Wir haben jedoch alle Reflexe mehrmals registriert und dadurch die Fehlerschranken der Mittelwerte herabgesetzt. Bei sehr schwachen Reflexen können wesentlich größere prozentuale Fehler auftreten.

Beim Calciumfluorid war die Primärextinktion so gering, daß wir schwächere Reflexe nicht zu korrigieren brauchten. Auch die Sekundärextinktion erwies sich als gering. So beträgt beim Reflex (4, 4, 4) der Koeffizient der Sekundärextinktion $\varepsilon = 5$, d. h. selbst dann, wenn dieser Wert einen Fehler von 10% haben sollte, ergibt sich mit $\Delta\varepsilon = 0{,}5$ bei einer Plattenstärke von 0,05 cm nur ein Fehler von 2,5% in Q. Mit abnehmenden Q-Werten wird dieser Fehler sehr rasch kleiner. Zusätzliche Fehlerquellen, die mit Korrekturen der Extinktion in Zusammenhang stehen, haben wir daher beim CaF_2 nicht zu betrachten.

[8] B. Wagner, H. Witte und E. Wölfel, Z. physik. Chem. Neue Folge 3 (1955) 273.

Über die Genauigkeit der Pulvermessungen lassen sich schwer exakte Angaben machen. Wir haben systematische Fehler dadurch zu vermeiden gesucht, daß wir verschiedene Präparate vermessen haben. Die in der Tab. 5 angegebenen Fehler für die starken Reflexe haben wir höher eingesetzt als sie sich rein rechnerisch ergeben.

Die Ergebnisse der Fourier-Synthese

Wie bei unseren früheren Untersuchungen haben wir auch beim CaF_2 die Elektronenverteilung mit Hilfe einer Faltungsrechnung ermittelt, die sich hier besonders zeitsparend erwies. Wir haben folgende Fourier-Transformierten der kugelsymmetrischen Ladungsverteilungen der Ionen verwendet $\left(\frac{b}{2}\frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right)$:

$$f'_{Ca} = 7{,}436 \cdot 10^{-0{,}35476\,(b/2)^2} + 1{,}6082 \cdot 10^{-1{,}25930\,(b/2)^2} + 6{,}53 \cdot 10^{-3{,}293\,(b/2)^2}$$

$$f'_{F} = 1{,}7365 \cdot 10^{-0{,}37171\,(b/2)^2} + 1{,}5956 \cdot 10^{-1{,}82083\,(b/2)^2} + 4{,}898 \cdot 10^{-4{,}8563\,(b/2)^2}$$

Hieraus ergeben sich die Dichten:

$$\varrho'_{Ca} = 448{,}6697 \cdot 10^{-20{,}9891 r^2} + 14{,}5107 \cdot 10^{-5{,}91333 r^2} + 13{,}93247 \cdot 10^{-2{,}26118 r^2}$$

$$\varrho'_{F} = 97{,}6877 \cdot 10^{-20{,}03141 r^2} + 8{,}2796 \cdot 10^{-4{,}089363 r^2} + 5{,}8350 \cdot 10^{-1{,}533275 r^2}$$

Durch Entfaltung um die Atomschwerpunkte wurden die Faltungsdichten berechnet. In den Gebieten zwischen den Ionen überlappen sich die Dichten benachbarter Ionen geringfügig und führen hier zu Dichten von 0,02 $El/Å^3$. Die Abweichungen der F_{symm} von f'_{Ca}, $f'_{Ca} + 2f'_F$ und $f'_{Ca} - 2f'_F$ haben wir in einer Zusatzsynthese berücksichtigt. Die Koeffizienten dieser Synthese sind in der Tab. 7 in der vorletzten Spalte unter Δ verzeichnet. Die Δ-Werte wurden nur im Gebiet $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} \leqq 0{,}8$ berücksichtigt. Oberhalb dieser Grenze sind die Abweichungen so klein, daß wir $F_{symm} = F_{anal}$ setzen konnten. Tab. 8 enthält die endgültige Dichte, d. h. die Summe von Faltungsdichte und Zusatzdichte, im $^1/_{48}$-Netz für die Ebene xyo, die durch die Schwerpunkte der Calcium-Ionen gelegt wurde. Tab. 9 gibt die Dichteverteilung für die Ebene $xy^1/_4$ durch die Fluor-Ionen und Tab. 10 für die Ebene xxz, in der sowohl Calcium- als auch Fluor-Ionen zu finden sind. Die Abb. 4, 5 und 6 bringen die Ergebnisse der Synthese in graphischer Darstellung.

Tabelle 8. *Die Elektronendichten im CaF_2 in der Ebene xyo im $^1/_{48}$ Netz (Einheiten: El/Å^3)*
Schwerpunkte der Calcium-Ionen in (0, 0) und ($^1/_2$, $^1/_2$)

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	480,48	268,89	57,25	13,58	6,17	2,80	1,13	0,44	0,26	0,26	0,26	0,24	0,18
1	268,89	154,23	37,97	11,71	5,64	2,58	1,04	0,43	0,26	0,27	0,27	0,25	0,19
2	57,25	37,97	16,29	8,27	4,33	2,02	0,84	0,38	0,27	0,29	0,30	0,27	0,21
3	13,58	11,71	8,27	5,17	2,83	1,35	0,59	0,33	0,30	0,33	0,33	0,29	0,22
4	6,17	5,64	4,33	2,83	1,59	0,78	0,39	0,28	0,30	0,34	0,34	0,30	0,22
5	2,80	2,58	2,02	1,35	0,78	0,42	0,27	0,25	0,29	0,33	0,33	0,28	0,21
6	1,13	1,04	0,84	0,59	0,39	0,27	0,23	0,25	0,28	0,30	0,30	0,26	0,20
7	0,44	0,43	0,38	0,33	0,28	0,25	0,25	0,25	0,27	0,27	0,26	0,24	0,20
8	0,26	0,26	0,27	0,30	0,30	0,29	0,28	0,27	0,25	0,25	0,24	0,22	0,20
9	0,26	0,27	0,29	0,33	0,34	0,33	0,30	0,27	0,25	0,23	0,21	0,22	0,20
10	0,26	0,27	0,30	0,33	0,34	0,33	0,30	0,26	0,24	0,21	0,19	0,18	0,19
11	0,24	0,25	0,27	0,29	0,30	0,28	0,26	0,24	0,22	0,20	0,18	0,18	0,18
12	0,18	0,19	0,21	0,22	0,22	0,21	0,20	0,20	0,20	0,20	0,19	0,18	0,18
13	0,12	0,13	0,13	0,13	0,12	0,12	0,12	0,14	0,16	0,17	0,17	0,18	0,18
14	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,09	0,13	0,16	0,16	0,17	0,19
15	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,05	0,08	0,11	0,14	0,16	0,17	0,20
16	0,00	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06	0,07	0,09	0,11	0,13	0,16	0,20
17	0,00	0,01	0,02	0,04	0,07	0,09	0,11	0,09	0,07	0,08	0,09	0,14	0,20
18	0,00	0,01	0,02	0,05	0,09	0,12	0,12	0,11	0,06	0,05	0,06	0,12	0,20
19	− 0,02	− 0,01	0,01	0,04	0,09	0,12	0,12	0,09	0,04	0,02	0,05	0,12	0,21
20	− 0,02	− 0,01	− 0,01	0,01	0,05	0,09	0,09	0,07	0,03	0,01	0,05	0,12	0,22
21	− 0,01	− 0,01	− 0,01	− 0,01	0,01	0,04	0,05	0,04	0,02	0,01	0,05	0,13	0,22
22	− 0,01	− 0,01	− 0,01	− 0,01	− 0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,05	0,13	0,21
23	0,00	0,00	− 0,01	− 0,01	− 0,01	− 0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,06	0,13	0,19
24	0,01	0,00	− 0,01	− 0,01	− 0,01	− 0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,06	0,12	0,18

Tabelle 9. *Die Elektronendichten im Calciumfluorid in der Ebene $xy\,^1/_4$ im $^1/_{48}$ Netz.*
Einheiten: El/Å^3, Schwerpunkt des Fluor-Ions in ($^1/_4$, $^1/_4$)

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	0,18	0,19	0,21	0,21	0,22	0,20	0,20	0,20	0,20	0,19	0,18	0,18	0,18
1	0,19	0,20	0,21	0,22	0,22	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,20	0,20	0,19
2	0,21	0,21	0,22	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24	0,23	0,23	0,22
3	0,21	0,22	0,22	0,23	0,24	0,25	0,26	0,27	0,27	0,27	0,26	0,26	0,25
4	0,22	0,22	0,22	0,24	0,25	0,26	0,28	0,29	0,29	0,28	0,28	0,28	0,27
5	0,20	0,21	0,23	0,25	0,26	0,29	0,29	0,30	0,32	0,33	0,37	0,40	0,42
6	0,20	0,21	0,23	0,26	0,28	0,29	0,30	0,33	0,40	0,54	0,71	0,86	0,92
7	0,20	0,21	0,23	0,27	0,29	0,30	0,33	0,44	0,69	1,10	1,58	1,99	2,15
8	0,20	0,21	0,24	0,27	0,29	0,32	0,40	0,69	1,27	2,17	3,25	4,16	4,52
9	0,19	0,21	0,24	0,27	0,28	0,33	0,54	1,10	2,17	3,84	5,87	7,76	8,63
10	0,18	0,20	0,23	0,26	0,28	0,37	0,71	1,58	3,25	5,87	9,76	16,58	21,70
11	0,18	0,20	0,23	0,26	0,28	0,40	0,86	1,99	4,16	7,76	16,58	44,85	70,45
12	0,18	0,19	0,22	0,25	0,27	0,42	0,92	2,15	4,52	8,63	21,70	70,45	115,79

Tabelle 10. *Die Elektronendichten (in El/Å³) in der Ebene xxz.*

($x' = x\sqrt{2}$, $y' = z$; (0, 0): Schwerpunkt des Calcium-Ions, ($^1/_4$, $^1/_4$): Schwerpunkt des Fluor-Ions

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	480,48	154,23	16,29	5,17	1,60	0,44	0,25	0,25	0,26	0,26	0,22	0,19	0,18
1	268,89	91,70	13,61	4,74	1,48	0,42	0,23	0,25	0,27	0,26	0,22	0,20	0,18
2	57,25	26,92	9,10	3,67	1,17	0,37	0,23	0,26	0,29	0,29	0,25	0,23	0,22
3	13,58	10,29	5,68	2,43	0,79	0,28	0,24	0,30	0,32	0,28	0,25	0,26	0,26
4	6,17	5,15	2,32	1,38	0,50	0,25	0,26	0,32	0,33	0,30	0,27	0,27	0,28
5	2,80	2,37	1,47	0,70	0,31	0,24	0,29	0,35	0,34	0,31	0,31	0,38	0,42
6	1,13	0,97	0,64	0,37	0,25	0,26	0,32	0,35	0,34	0,36	0,53	0,78	0,92
7	0,44	0,41	0,34	0,28	0,27	0,30	0,35	0,35	0,37	0,57	1,13	1,81	2,15
8	0,26	0,28	0,30	0,31	0,33	0,34	0,36	0,35	0,46	1,03	2,28	3,80	4,52
9	0,26	0,29	0,33	0,35	0,38	0,38	0,37	0,36	0,65	1,77	4,08	7,00	8,64
10	0,26	0,30	0,34	0,35	0,37	0,38	0,36	0,39	0,90	2,68	6,34	13,34	21,70
11	0,24	0,26	0,29	0,32	0,34	0,36	0,34	0,42	1,14	3,48	8,60	30,22	70,44
12	0,18	0,20	0,22	0,23	0,25	0,29	0,30	0,44	1,37	3,83	9,75	44,86	115,78
13	0,12	0,12	0,13	0,12	0,14	0,15	0,27	0,44	1,24	3,51	8,70	30,25	70,44
14	0,06	0,05	0,04	0,04	0,07	0,15	0,25	0,42	1,06	2,89	6,50	13,40	21,70
15	0,02	0,01	0,00	−0,01	0,02	0,13	0,26	0,41	1,03	2,01	4,28	7,07	8,64
16	0,00	0,00	0,00	−0,01	0,04	0,14	0,28	0,39	0,62	1,25	2,45	3,86	4,52
17	0,00	0,01	0,02	0,03	0,08	0,18	0,29	0,37	0,46	0,73	1,25	1,87	2,15
18	0,00	0,00	0,03	0,06	0,11	0,19	0,27	0,33	0,36	0,45	0,62	0,82	0,92
19	−0,02	0,00	0,02	0,05	0,11	0,17	0,23	0,26	0,29	0,33	0,37	0,40	0,42
20	−0,02	−0,02	−0,01	0,03	0,09	0,14	0,17	0,19	0,22	0,28	0,30	0,29	0,28
21	−0,01	0,00	−0,02	0,01	0,06	0,12	0,13	0,13	0,26	0,23	0,26	0,27	0,26
22	−0,01	−0,02	−0,01	−0,01	0,04	0,09	0,11	0,10	0,22	0,18	0,23	0,23	0,22
23	0,00	−0,01	−0,01	−0,02	0,04	0,10	0,12	0,09	0,09	0,14	0,19	0,19	0,18
24	0,01	−0,01	−0,03	−0,01	0,04	0,10	0,11	0,09	0,08	0,12	0,17	0,17	0,18

Tabelle 11. *Die Fehlerortsfunktion für die xyo-Ebene des Calciumfluorids im $^1/_{24}$ Netz.*
Die mittleren Fehler sind in *El*/Å^3 angegeben. Schwerpunkt des Calcium-Ions in (0, 0)

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	0,42	0,28	0,15	0,15	0,14	0,14	0,13	0,14	0,14	0,15	0,15	0,28	0,42
1	0,28	0,20	0,11	0,10	0,09	0,10	0,09	0,10	0,09	0,10	0,11	0,20	0,28
2	0,15	0,11	0,09	0,08	0,07	0,08	0,07	0,08	0,07	0,08	0,09	0,11	0,15
3	0,15	0,10	0,08	0,09	0,08	0,08	0,10	0,08	0,08	0,09	0,08	0,10	0,15
4	0,14	0,09	0,07	0,08	0,11	0,08	0,07	0,08	0,11	0,08	0,07	0,09	0,14
5	0,14	0,10	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08	0,10	0,14
6	0,13	0,09	0,07	0,10	0,07	0,09	0,13	0,09	0,07	0,10	0,07	0,09	0,13

Der Einfluß der Meßfehler

Tab. 11 enthält die Fehlerortsfunktion für die Verteilung der Elektronendichte in der Ebene *xyo*. Da oberhalb $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}8$ mit F_{anal} gerechnet wurde, haben wir die Fehlerortsfunktion lediglich mit den bis $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}8$ angegebenen Fehlern berechnet.

Im Falle des CaF_2 tritt eine neuartige Fehlerquelle auf, auf die wir kurz eingehen wollen. Durch die relativ hohe Ordnungszahl des Calcium-Ions muß mit anomaler Streuung gerechnet werden, da die Frequenz der benutzten Röntgenstrahlung nicht mehr groß ist im Vergleich zur Frequenz der *K*-Absorptionskante. Nach der Hönlschen Theorie setzt sich die komplexe Atomformamplitude f im Falle anomaler Streuung aus 3 Anteilen zusammen und es gilt:

$$f = f_0 + \Delta f' + i\,\Delta f'' = \varphi(^{\lambda}/_{\lambda_k}).$$

Hierbei ist λ die Wellenlänge der benutzten Röntgenstrahlung, λ_k die Wellenlänge der *K*-Absorptionskante des Calciums, f_0 ist die gewöhnliche Atomformamplitude, während $\Delta f'$ und $\Delta f''$ Funktionen des Quotienten $(^{\lambda}/_{\lambda_k})$ sind. Für $(^{\lambda}/_{\lambda_k}) \ll 1$ können $\Delta f'$ und $\Delta f''$ vernachlässigt werden.

Da die *K*-Absorptionskante des Calciums nach Siegbahn bei 3,064 Å liegt, ergibt sich für $MoK\alpha$-Strahlung $^{\lambda}/_{\lambda k}$ zu 0,23, während dieser Quotient für $CuK\alpha$-Strahlung 0,50 beträgt. Unter Verwendung der von R. W. James[9] angege-

[9] R.W. James, The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays, Bell (London) 1948.

benen Tabellen berechnen wir folgende Werte für $\Delta f'$ und $\Delta f''$ ($f_0 = 20{,}0$).

	λ/λ_k	$\Delta f'$	$\Delta f''$	f_0	$\lvert f\rvert$	$\Delta f = \lvert f\rvert - f_0$
MoKα	0,23	0,22	0,26	20,0	20,22	0,22
CuKα	0,50	0,28	1,18	20,0	20,31	0,31

Hieraus entnehmen wir Δf-Werte von 0,22 Elektronen für *MoKα* und 0,31 Elektronen für *CuKα*, d. h. das Calcium benimmt sich so, als würden zum Streuvorgang 20,22 bzw. 20,31 anstatt 20,00 Elektronen

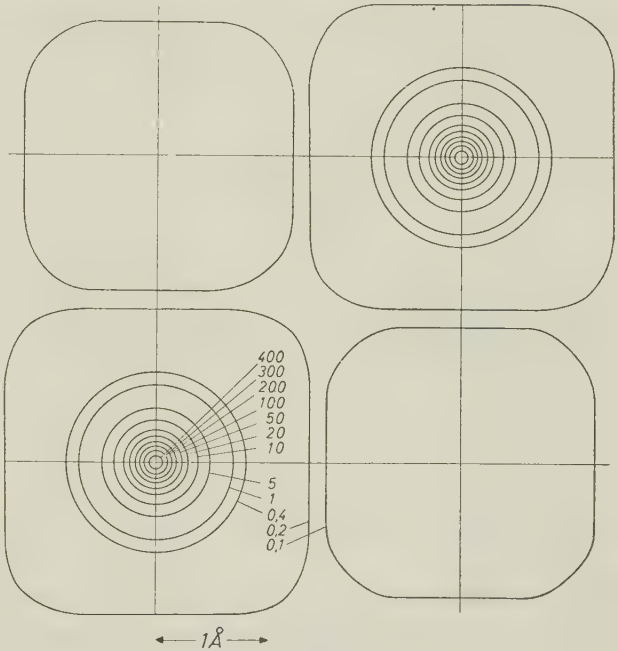


Abb. 4. Verteilung der Elektronendichte in der Ebene *xyo* im $^1/_{48}$ Netz

beitragen. Da uns jedoch die Elektronendichten im wahren Calcium interessieren, müssen wir uns fragen, wie sich das Δf von 0,22 bzw. 0,31 auf unsere Dichten auswirkt. Da Absolutmessungen nur mit *MoKα*-Strahlung durchgeführt wurden, können wir uns auf $\Delta f = 0{,}22$ beschränken.

Um den Einfluß von Δf auf die Elektronenverteilung im CaF_2 abzuschätzen, müssen wir uns fragen, wie der anomale Streubeitrag mit $\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$ abklingt. Setzen wir $\Delta f = 0{,}22$ als von $\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$ unabhängig an,

so ist dies nur eine erste Näherung, da sie auf die Elektronendichte ∞ in den Atomschwerpunkten führt. Als zweite Näherung können wir annehmen, daß Δf wie das Streuvermögen der $1s$-Elektronen abklingt, d. h. bei einem Wert von $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 1{,}25$ entsprechend etwa un-

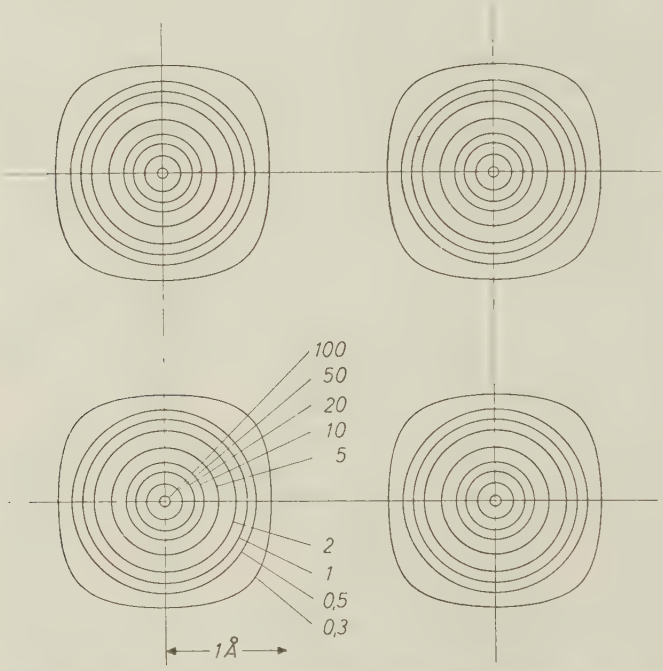


Abb. 5. Verteilung der Elektronendichte in der Ebene $xy^1/_4$ im $^1/_{48}$ Netz

serer Meßgrenze beträgt Δf ca. 92 %[10,11] des Streuvermögens bei $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0$. Für unsere Meßtemperatur müssen wir zusätzlich noch den für Calcium gefundenen Temperaturfaktor anbringen. Die Funktion $\Delta f \cdot e^{-B_{Ca}\left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right)^2}$ klingt so langsam mit steigendem $\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$ ab, daß sich nur die Elektronendichten in unmittelbarer Nähe des Schwerpunktes von Calcium ändern. Im Abstand von 0,5 Å vom Zentrum des Calcium-Ions ist der Dichteunterschied vernachlässigbar klein. Diese Abschätzung zeigt uns, daß die Elektronendichten zwischen den Ionen durch anomale Streuung nicht beeinflußt werden.

[10] R. W. James und G. W. Brindley, Philos. Mag. **12** (1931) 81.
[11] H. Viervoll und O. Ögrim, Acta Crystallogr. **2** (1949) 277.

Diskussion der Ergebnisse

Die Elektronenverteilung in der Ebene $xy^1/_4$, in der nur Fluor-Ionen liegen, zeigt, daß zwischen diesen die Dichte in keinem Punkt in der Ebene auf null absinkt. Es ergibt sich zwischen den Ionen eine praktisch konstante Elektronendichte von 0,2 $El/Å^3$, und zwar sowohl im Punkte $0, {}^1/_4, {}^1/_4$ zwischen benachbarten Fluor-Ionen als auch im



Abb. 6. Verteilung der Elektronendichte in der Ebene xxz im $^1/_{48}$ Netz

Punkte 0, 0, $^1/_4$ in der Mitte zwischen je 4 Fluor-Ionen. Die Elektronenverteilung in der Ebene *xyo*, die nur von Calcium-Ionen besetzt ist, zeigt ein Absinken der Dichte auf null auf der Kante zwischen den Ionen, während in Richtung der Flächendiagonalen eine Elektronenbrücke mit 0,2 *El*/Å^3 bestehen bleibt. Ein solcher Dichtewert ist im Punkte $^1/_4$, $^1/_4$, 0 zwischen zwei Calcium-Ionen auf Grund der besprochenen Elektronenverteilung in der Ebene $xy^1/_4$ zu erwarten. Schließlich wird das Ergebnis dieser beiden Schnitte durch die Elektronendichteverteilung in der Ebene *xxz* ergänzt. In dieser Ebene liegen sowohl Calcium- als auch Fluor-Ionen und man sieht hier zusätzlich die Elektronenverteilung auf der Verbindungslinie eines Calcium-Ions mit dem benachbarten Fluor-Ion. Der Punkt niedrigster Elektronendichte auf dieser Linie liegt 0,96 Å vom Schwerpunkt des Calcium-Ions entfernt. Die Elektronendichte in diesem Punkte beträgt 0,23 *El*/Å^3.

Auf Grund der besprochenen Dichteverteilung gelangen wir für das Calciumfluorid zu folgendem Bild: Wir betrachten als „Bauelemente" die an den Ecken mit Fluor-Ionen besetzten Würfel, deren Mitten abwechselnd leer oder mit Calcium-Ionen besetzt sind. Alle diese Würfel zeigen auf ihren Flächen recht beachtliche Elektronendichten, die außerhalb des Bereiches der Fluor-Ionen praktisch konstant sind und bei 0,2 *El*/Å^3 liegen. Auch auf den Kantenmitten zwischen zwei Fluor-Ionen sinkt die Elektronendichte auf etwa diesen Wert (0,18 *El*/Å). Ist das Innere eines solchen Würfels mit einem Calcium-Ion besetzt, so ist dieses mit den umgebenden 8 Fluor-Ionen über schwache Elektronenbrücken verbunden. Der niedrigste Wert der Elektronendichte auf diesen Brücken liegt bei 0,23 *El*/Å^3. In einem von Calcium nicht besetzten Würfel ist dagegen die Elektronendichte sehr gering. Bestimmt man die mittlere Elektronendichte innerhalb einer Kugel vom Radius 0,7 Å im Inneren eines solchen Würfels, so erhält man als Mittelwert $0{,}05_1$ *El*/Å^3, d. h. das Innere ist in erster Näherung als ladungsfrei anzusehen.

Aus Abb. 3 gehen die beträchtlichen Unterschiede zwischen experimentellen und theoretischen Strukturamplituden im Bereich $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}2$ bis 0,8 hervor. Um die dadurch bedingten Veränderungen kennenzulernen, haben wir die Verteilung der Elektronendichte in den Ebenen *xyo* und $xy^1/_4$ mit F_{theor} gerechnet und erhielten das folgende Resultat: Die Elektronendichte auf der Kante unserer Bauelemente, d. h. auf der Verbindungslinie benachbarter Fluor-Ionen, bleibt er-

halten. Dagegen berechnen wir mit F_{theor} auf den Flächenmitten zwischen je 4 Fluor-Ionen in einem größeren Gebiet nur Elektronendichten von 0,05 $El/Å^3$. Die mittlere Dichte in dem nicht von einem Calcium-Ion besetzten Bauelement beträgt $0{,}05/_5 El/Å^3$ in Übereinstimmung mit der F_{symm}-Rechnung.

Während die Unterschiede beider Rechnungen in den ladungsarmen Gebieten verhältnismäßig gering sind, finden wir größere Abweichungen innerhalb des Steilabfalls der Ionen im Bereich der Elektronendichten zwischen etwa 5 und 0,5 $El/Å^3$. Abb. 7 zeigt die Elek-

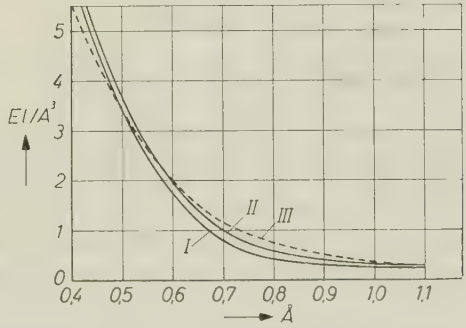


Abb. 7. Dichteabfall im Bereich des Fluor-Ions. Kurve I: Berechnet mit F_{symm} in Richtung [100], [110] bzw. in Richtung [111] zum benachbarten Calcium-Ion. Kurve II: Berechnet mit F_{symm} in Richtung [111] zum ladungsfreien Gebiet im Zentrum des „Bauelements". Kurve III: Berechnet mit F_{theor} (HARTREE-Dichte)

tronendichte im Bereich des Fluor-Ions als Funktion des Abstandes vom Schwerpunkt. Rechnen wir mit F_{symm}, so finden wir den gleichen Dichteabfall, wenn wir längs der Kante unseres Bauelements oder längs der Flächendiagonalen zum benachbarten Fluor-Ion oder längs der Raumdiagonalen zum benachbarten Calcium-Ion im Zentrum des Würfels fortschreiten. Dieser Dichteabfall ist in Kurve I gezeichnet. Dagegen finden wir eine unterschiedliche Dichteverteilung, wenn wir vom Fluor-Ion in Richtung der Raumdiagonalen zum Zentrum eines nicht besetzten Bauelements gehen (Kurve II). Von diesen beiden Dichteabfällen weicht der mit den F_{theor} errechnete ab, der aus den HARTREE-Dichten des Fluor-Ions bei Zimmertemperatur berechnet wurde (Kurve III).

In Abb. 8 sind die Verhältnisse für den Dichteabfall im Bereich der Calcium-Ionen gezeichnet. Mit den F_{symm} ergibt sich praktisch der

gleiche Abfall, gleichgültig, ob man von einem Calcium-Ion ausgehend entweder zum benachbarten Calcium-Ion oder zum benachbarten Fluor-Ion fortschreitet (Kurve II). Mit den F_{theor} hingegen errechnet man einen flacheren Dichteabfall, der in Kurve II gezeichnet ist. Die Abweichungen beider Rechnungen sind beim Calcium-Ion besonders ausgeprägt.

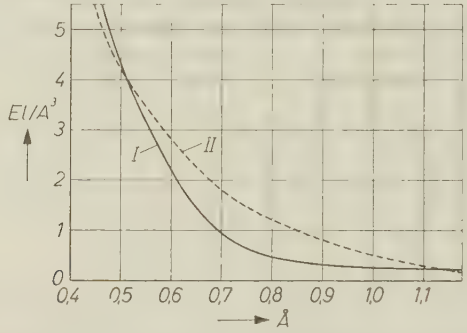


Abb. 8. Dichteabfall im Bereich des Calcium-Ions. Kurve I: Berechnet mit F_{symm}. Kurve II: Berechnet mit F_{theor} (Hartree-Dichte)

Aus der Diskussion ergibt sich die Schwierigkeit, Ionenradien definieren zu wollen. Wir können daher lediglich auf der Verbindungslinie zwischen einem Fluor- und einem Calcium-Ion die Lage des Minimums der Elektronendichte aufsuchen und den Abstand dieses Minimums von den Ionen-Schwerpunkten bestimmen. Wir erhalten:

	Calcium	Fluor
Abstand Minimum-Atomschwerpunkt	0,96	1,40
Radien nach Pauling } für die *KZ* 8	1,02	1,28
Radien nach Goldschmidt } bzw. 4	1,09	1,25

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, die unsere Arbeiten unterstützte, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren Dank aus.

Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 10, 133—136 (1957)

Kurze Mitteilung

Apparatur zur Messung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten bei Überdruck

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 13. 11. 56)

Zur Untersuchung von Verdampfungsgleichgewichten bei erhöhtem Druck wurden verschiedene Apparaturen beschrieben[1, 2, 3]. Es handelt sich dabei um Umlaufapparaturen aus druckfestem Material. — Wir verwandten statt dessen eine gewöhnliche Glasapparatur in einem Druckgefäß, Abb. 1. In dem Autoklaven von ca. 20 l befindet sich eine Umlaufapparatur aus Glas nach H. Röck und L. Sieg[4] mit adiabatischem Mantel. — Außerdem befinden sich im Autoklaven: a) Das Kühlsystem. Die Kühlflüssigkeit wird aus einem Ausgleichsgefäß durch den Kühlmantel der Umlaufapparatur und von dort durch einen außerhalb angebrachten druckfesten Wärmeaustauscher W (Abb. 1) in das Ausgleichsgefäß zurückbefördert. Zum Umwälzen der Kühlflüssigkeit dient eine Zentrifugalpumpe mit 30-W-Motor der Firma Hans Heidolph, OHG. — b) Beobachtungs- bzw. Ablesevorrichtung und elektrische Beleuchtung. Ein kleiner Hohlspiegel kann mittels eines Gleichstrommotors über eine Spindel vor dem Sehschlitz der Gleichgewichtsapparatur auf und ab bewegt werden.

Der Autoklav, Abb. 1, trägt eine Bodenplatte B mit 13 Bohrungen zur Durchführung der elektrischen Anschlüsse. Im Deckel ist das Schauglas G eingebaut. Außerdem besitzt er 3 Bohrungen, an welche ein Sicherheitsventil SV, ein Kontrollmanometer KM, sowie an eine gleichzeitig eine Stickstoffflasche, ein Quecksilbermanometer und ein Manostat angeschlossen sind. — Zur Probenahme befinden sich im Deckel 2 weitere verschließbare Bohrungen.

[1] D. F. Othmer, W. P. Moeller, S. W. Englund und R. G. Christopher, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **43** (1951) 707.

[2] D. F. Othmer, S. J. Silvis und A. Spiel, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **44** (1952) 1864.

[3] A. Wilson und E. L. Simson, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **44** (1952) 2214.

[4] H. Röck und L. Sieg, Z. physik. Chem. Neue Folge **3** (1955) 355.

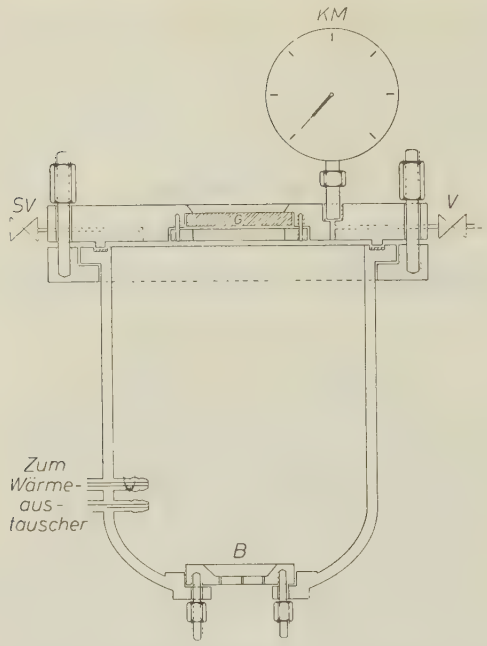


Abb. 1. Autoklav. *KM*: Kontrollmanometer; *SV*: Sicherheitsventil; *V*: Ventil; *G*: Schauglas; *B*: Bodenplatte

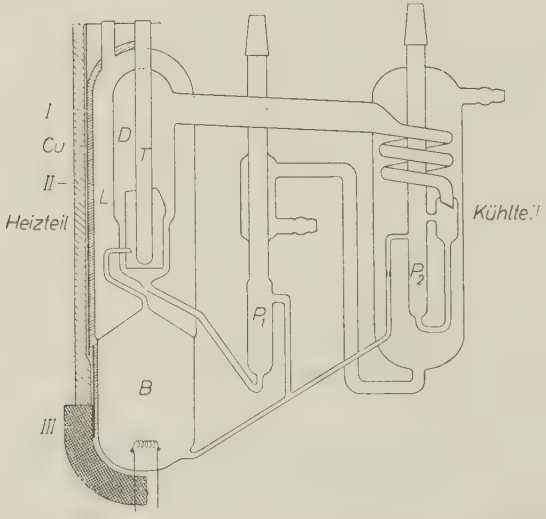


Abb. 2. Umlaufapparatur. *T*: Thermometerrohr; *B*: Destillationsblase; *D*: Dampfraum; *L*: Luftmantel; *I*: Dünne Asbestschicht; *Cu*: Kupfermantel; *II*: Dicke Asbestschicht; *III*: Schaumgummi; P_1 P_2: Probegefäße

Drucke bis 6 Atm. werden am Quecksilbermanometer, höhere Drucke an einem Spiralfedermanometer Gütekl. 0,6, Anzeigegenauigkeit $\pm 0{,}4\,\%$ des Endausschlages abgelesen.

Eine isotherme Messung geht in folgender Weise vor sich: Die gefüllte Umlaufapparatur wird im Autoklaven befestigt, an das Kühlsystem und an die elektrischen Zuleitungen angeschlossen, und der Autoklav mit dem Deckel verschlossen. Der Druck wird dann so lange variiert, bis die gewünschte Siedetemperatur erreicht ist. Bei einer Destillationsgeschwindigkeit von etwa ½ Tropfen pro Sekunde dauert die Gleichgewichtseinstellung ungefähr 2 Stunden. Das Sieden wird durch Abschalten der Heizströme (Siedespirale und adiabatischer Mantel) unterbrochen. Nach Abkühlen unter den Siedepunkt bei Normaldruck wird V geschlossen, der Autoklav langsam entlastet und die zur Analyse erforderliche Substanzmenge entnommen.

Die Apparatur wurde mit Methanol (1) — Benzol (2) bei 90° C erprobt.

Die Mischungen wurden mittels Brechungsindex analysiert.

Die Meßergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

γ_1 = korrigierter Aktivitätskoeffizient (Methanol)
γ_2 = korrigierter Aktivitätskoeffizient (Benzol)
$\Delta\bar{G}^E$ = Mittlere molare zusätzliche freie Enthalpie der Mischung

Molenbruch(1) in der Flüssigkeit .	0,117	0,257	0,376	0,549	0,707	0,8565
Molenbruch(1) in Dampf	0,502	0,594	0,618	0,6505	0,689	0,765
P (Torr)	1865	2113	2218	2273	2292	2208
$\ln \gamma_1$	1,441	0,9387	0,6432	0,3406	0,1503	0,0280
$\ln \gamma_2$	0,0046	0,0854	0,2473	0,5044	0,8281	1,228
$\Delta\bar{G}^E$ [cal/Mol] . .	124,7	219,2	285,5	299,2	251,6	144,2

Es wurde in üblicher Weise die Realgaskorrektur angebracht; das Kriterium von Herington[5, 6, 7] und Redlich[8] ergibt gute thermodynamische Konsistenz.

[5] E. F. G. Herington, Nature [London] **160** (1947) 610.

[6] E. A. Coulson und E. F. G. Herington, Trans. Faraday. Soc. **44** (1948) 629.

[7] H. Röck und W. Schröder, Z. physik. Chem., Neue Folge (im Druck).

[8] Redlich und Kister, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **40** (1948) 345.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft ermöglichte die Durchführung der Messungen. Herr Dipl.-Phys. F. Langers stand bei dem Aufbau stets mit Rat und Tat zur Verfügung.

W. Jost, H. Röck[9], W. Schröder, L. Sieg[10] und H. Gg. Wagner

Göttingen, Institut für Physikalische Chemie der Universität

[9] Jetzt: Südd. Kalkstickstoffwerke A.G., Trostberg/Obbay.
[10] Jetzt: Brennstoff-Chemie, Verlag W. Girardet, Essen.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 10, S. 137—155 (1957)

Die Zersetzung des Polymethacrylsäuremethylesters in Lösung unter dem Einfluß von ^{60}Co-Gamma-Strahlen: Ein Beispiel für die Energie-Übertragung bei strahlenchemischen Reaktionen

Von

Arnim Henglein, Martin Boysen und Wolfram Schnabel

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 19. 8. 56)

Zusammenfassung

Bei der Einwirkung von Gamma-Strahlen auf Lösungen des Polymethacrylesters werden angeregte Molekeln und freie Radikale durch Anregung und Zersetzung des Lösungsmittels und des Polymeren gebildet, die gleichzeitig anwesendes Diphenyl-pikryl-hydrazyl (*DPPH*) oder Jod anlagern. Nach Reinigung des bestrahlten Polymeren durch mehrfaches Umfällen wurde die Menge des eingebauten *DPPH* bzw. Jods bestimmt; sie ist ein Maß für die eingetretene Zersetzung des Polymeren. Ferner wurde der Abbau der Hauptkette durch viskosimetrische Messungen untersucht.

In benzolischer Lösung erfolgt die Zersetzung des Polymeren im wesentlichen durch direkte Einwirkung gebildeter Compton- und Sekundärelektronen; pro eingebaute *DPPH*-Molekel sind hierbei 14,3 eV, pro eingebautes Jodatom 103 eV erforderlich. Bei kleinen Konzentrationen des Polymeren macht sich eine zusätzliche Zersetzung durch indirekte Strahlenwirkung, durch die der *DPPH*- und Jod-Einbau erhöht wird, bemerkbar, indem absorbierte Strahlenenergie vom Benzol auf das Polymere übertragen wird. Der Abbau der Hauptkette kommt dagegen auch bei kleinen Polymeren-Konzentrationen nur durch direkte Strahlenwirkung zustande.

Die Zersetzung des Polymeren ist ferner von der Art des Lösungsmittels abhängig. Bezogen auf benzolische Lösung, ist die Geschwindigkeit der Zersetzung des Polymethacrylesters in Dioxan, Isobuttersäureester, Nitrobenzol, Chlorbenzol und Chloroform 2 bzw. 3, 3, 7, 13.

Bei Bestrahlung des gelösten Polymeren in Gegenwart von Jod oder *DPPH* beträgt die Häufigkeit der Spaltung von Bindungen der Hauptkette nur etwa 2% der Häufigkeit, mit der die Zersetzung der Seitengruppen durch direkte Strahlenwirkung eintritt. Der *DPPH*-Einbau ist 7 mal größer als der

Jod-Einbau. Gelöster Sauerstoff beeinflußt den *DPPH*-Einbau praktisch nicht, inhibiert aber den des Jods. Es wird geschlossen, daß die Zersetzung der Seitengruppen zum größten Teil zu intermediären Produkten führt, die gegen molekularen Sauerstoff unempfindlich sind (z. B. *O*-Radikale) und nur in untergeordnetem Maße zu *C*-Radikalen, die sauerstoffempfindlich sind und mit Jod reagieren.

Einleitung

Bei der Einwirkung intensiver Gamma-Strahlen auf organische Stoffe treten häufig chemische Veränderungen in diesen ein, die auf die Erzeugung von sehr reaktionsfähigen Molekeln und Zersetzungsprodukten durch Ionisations- und Anregungsakte zurückzuführen sind. Während man früher die Entstehung von Ionenpaaren im wesentlichen für die Auslösung chemischer Reaktionen durch ionisierende Strahlung verantwortlich gemacht hat, weisen die modernen Untersuchungen auf dem Gebiet der Strahlenchemie darauf hin, daß diese Wirkungen durch freie Radikale und angeregte Molekeln zustande kommen[1]. Solche freien Radikale oder angeregten Molekeln entstehen bei der Neutralisation gebildeter Ionenpaare oder durch direkte Anregung von Molekeln einer bestrahlten Substanz durch freigemachte Compton- und Sekundärelektronen. Eine wichtige Aufgabe der Strahlenchemie besteht darin, die Natur und Menge der gebildeten reaktionsfähigen Molekeln und freien Radikale in reinen organischen Stoffen und ihren Mischungen zu bestimmen; in Mischungen organischer Stoffe tritt ferner häufig Energieübertragung von primär angeregten Molekeln einer Komponente auf Molekeln einer anderen Komponente ein, so daß in solchen Systemen die aus der Photochemie bekannten Erscheinungen der „Sensibilisierung" und „Löschung" beobachtet werden[2–6].

Für Untersuchungen über die Zersetzlichkeit organischer Stoffe und über die Energieübertragung in Mehr-Komponenten-Systemen eignen sich besonders Lösungen makromolekularer Stoffe. In der Lösung eines Polymeren werden unter dem Einfluß von Gamma-Strahlen freie

[1] Discuss. Faraday Soc. „Radiation chemistry" **12** (1952).

[2] J. P. Manion und M. Burton, J. physic. Chem. **56** (1952) 560.

[3] S. Gordon und M. Burton, Discuss. Faraday Soc. **12** (1952) 88.

[4] P. J. Berry und M. Burton, J. chem. Physics **23** (1955) 1969.

[5] L. Bouby und A. Chapiro, J. Chim. physique **52** (1955) 645.

[6] P. Alexander, A. Charlesby und M. Ross, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **223** (1954) 392.

Radikale und angeregte Molekeln sowohl durch Zersetzung des Polymeren als auch des Lösungsmittels gebildet. Enthält die Lösung gleichzeitig einen Stoff, der bereits in sehr kleiner Konzentration mit allen gebildeten freien Radikalen und angeregten Molekeln reagiert, so läßt sich das Polymere nach der Bestrahlung von niedermolekularen Reaktionsprodukten des Zusatzes durch mehrfaches Umfällen abtrennen und sein Gehalt an „eingebautem" Zusatz ist ein Maß für seine eingetretene Zersetzung. Wir haben als Zusätze α,α-Diphenyl-β-pikryl-hydrazyl (*DPPH*) und Jod verwendet, die beide als hervorragende Radikalfänger bekannt sind[7–11]; der Gehalt eines Polymeren an diesen Stoffen läßt sich leicht bestimmen, da die Reaktionsprodukte des *DPPH* intensiv gelbe Farbe besitzen, und im Falle des Jods eine Markierung mit dem radioaktiven Isotop ^{131}J möglich ist. Untersucht man den *DPPH*- und Jod-Einbau in ein Polymeres in Lösungen verschiedener Zusammensetzung, so lassen sich Einblicke in den Mechanismus der Zersetzung des Polymeren durch die direkte Strahlenwirkung und durch Energieübertragung zwischen angeregten Molekeln des Lösungsmittels und den gelösten Makromolekeln gewinnen.

Solche Untersuchungen sind nicht nur wegen dieser Gründe von Interesse, sondern auch zum Verständnis anderer chemischer Prozesse, die an Makromolekeln unter der Einwirkung ionisierender Strahlung eintreten. Gelöste Makromolekeln können durch Gamma-Strahlung abgebaut, verzweigt oder vernetzt werden; bei diesen Reaktionen spielen intermediär auftretende angeregte Molekeln und freie Makro-Radikale eine maßgebende Rolle. Solche freien Makro-Radikale können zahlreiche chemische Reaktionen auslösen, z. B. die Polymerisation einer gleichzeitig vorhandenen Vinylverbindung[11, 12], wodurch Pfropf-

[7] A. Chapiro, C. R. Acad. Sci. [Paris] **233** (1951) 792.

[8] C. E. H. Bawn und S. F. Mellish, Trans. Faraday Soc. **47** (1951) 1216.

[9] P. D. Bartlett und H. Kwart, J. Amer. chem. Soc. **72** (1950) 1051; M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua und E. J. Hart, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 1700.

[10] W. H. Hamill und R. R. Williams, J. Amer. chem. Soc. **72** (1950) 1857.

[11] L. Bouby, A. Chapiro, M. Magat, E. Migirdicyan, A. Prevot-Bernas, L. Reinisch und J. Sebban, Proc. Int. Conference in August 1955, Geneva. Vol. **7**, 526.

[12] J. Behr, R. B. Mesrobian, A. J. Restaino, D. S. Ballantine, A. Glines und D. J. Metz, J. Polymer Sci. **19** (1956) 219.

Misch-Polymere erhalten werden, oder die Anlagerung von Sauerstoff unter Bildung von makromolekularen Peroxyden, die als mehrfunktionelle Polymerisationskatalysatoren verwendet werden können[11]. Bei allen diesen Reaktionen ist die Zersetzung des Polymeren der primäre Schritt, über dessen Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösung bisher noch keine Untersuchungen durchgeführt worden sind.

Unsere Untersuchungen stehen in engem Zusammenhang mit früheren Versuchen über den Nachweis und die Eigenschaften von Makro-Radikalen beim Ultraschallabbau von Makromolekeln[13, 14, 15]. Bekanntlich ist dieser Vorgang ein rein mechanischer Prozeß[16], bei dem nur Bindungen in der langen Hauptkette von fadenförmigen Makromolekeln gespalten werden. Am Beispiel des Polymethacrylsäuremethylesters wurde nachgewiesen, daß das Brechen von *C*—*C*-Bindungen in der Hauptkette von Polymeren homolytisch erfolgt, so daß pro gespaltene Bindung zwei freie „endständige" Makro-Radikale entstehen. Diese lagern je ein Äquivalent von gleichzeitig gelöstem *DPPH*[14] oder Jod[15] an und sind zur Auslösung anderer chemischer Reaktionen fähig[13, 17, 18]. Die Zersetzung des Polymethacrylesters durch Gamma-Strahlen ist ein wesentlich komplizierterer Vorgang als der Ultraschallabbau[19]. Denn unter dem Einfluß der ionisierenden Strahlung kommt es nicht nur zum Bruch von Bindungen in der Hauptkette, sondern auch – und, wie im folgenden gezeigt wird, in viel größerem Maße – zum Brechen von Bindungen in den seitenständigen Gruppen, so daß neben „endständigen" im wesentlichen „mittelständige" freie Makro-Radikale intermediär entstehen. Eine besondere Komplikation gegenüber dem Ultraschallabbau besteht darin, daß die Dissoziation der Makromolekeln unter dem Einfluß ionisierender Strahlung aus verschiedenen angeregten Elektronenzuständen heraus möglich ist, während die Dissoziation von Makromolekeln unter Einfluß mechanischer Kräfte aus ihrem Elektronen-Grundzustand erfolgt.

---

[13] A. Henglein, Makromolekulare Chem. **14** (1954) 128.
[14] A. Henglein, Makromolekulare Chem. **15** (1955) 188.
[15] A. Henglein, Z. Naturforsch. **10**b (1955) 616.
[16] G. Schmid, G. Paret und H. Pfleiderer, Kolloid-Z. **124** (1951) 150.
[17] A. Henglein, Makromolekulare Chem. **14** (1954) 15.
[18] A. Henglein, Makromolekulare Chem. **18/19** (1956) 37.
[19] A. Henglein und M. Boysen, Makromolekulare Chem. **20** (1956) 83.

Reaktionsschema

Durch die Absorption der Gamma-Strahlen werden energiereiche Compton- und Sekundärelektronen frei gemacht, die in der Lösung des Polymeren sowohl Molekeln des Polymeren P als auch des Lösungsmittels L je nach ihren Elektronenanteilen an der Lösung ionisieren und direkt anregen:

Ionisation:

$$P_{n+m} \xrightarrow{e} P^+_{n+m} + e \quad (1)$$

$$L \xrightarrow{e} L^+ + e \quad (2)$$

Anregung:

$$P_{n+m} \xrightarrow{e} P^*_{n+m} \quad (3)$$

$$L \xrightarrow{e} L^* \quad (4)$$

Die Neutralisation der nach (1) und (2) gebildeten Ionenpaare

$$P^+_{n+m} + e \longrightarrow P^\dagger_{n+m} \quad (5)$$

$$L^+ + e \longrightarrow L^\dagger \quad (6)$$

führt zu sehr energiereichen Molekeln; dabei ist die Bildung von angeregten Zuständen möglich, die wesentlich höher als die bei photochemischen Reaktionen im allgemeinen auftretenden liegen.

Die Anregungszustände, die nach (3) und (4) durch energiereiche Comptonelektronen erreicht werden, sind diejenigen, die optisch erlaubt sind, also im wesentlichen Übergänge im Singulettsystem des betreffenden Moleküls. Nun ist aber ein wesentlicher Teil des Energieverlustes ionisierender Strahlung in Materie durch die Bildung und Abstoppung relativ langsamer Sekundärelektronen bedingt[20]. Bei der Anregung von Molekeln durch solche langsamen Elektronen können auch optisch nicht erlaubte Übergänge stattfinden, so daß zahlreiche Anregungen nach (3) und (4) zum Triplettsystem des betreffenden Moleküls führen werden. Hierdurch ist die häufige Bildung von metastabilen angeregten Zuständen wahrscheinlich, die als reaktive Zwischenstufen bei photochemischen Prozessen wohl bekannt sind.

Die nach (3) und (4) und insbesondere nach (5) und (6) gebildeten angeregten Molekeln werden zum Teil in freie Radikale dissoziieren:

$$P^*_{n+m} \text{ (oder } P^\dagger_{n+m}) \rightarrow P_n\cdot + P_m\cdot \quad (7)$$

$$P^*_{n+m} \text{ (oder } P^\dagger_{n+m}) \rightarrow P_{n+m}\cdot + R\cdot \quad (8)$$

$$L^* \text{ (oder } L^\dagger) \rightarrow 2\,R\cdot \quad (9)$$

[20] H. Bethe, Ann. Physik 5 (1930) 325.

Dabei beschreiben:

Gl. (7) die Dissoziation eines Makromoleküls P_{n+m} durch Brechen einer Bindung der Hauptkette in zwei freie Makro-Radikale entsprechend kleinerer Polymerisationsgrade n und m;

Gl. (8) die Dissoziation von P_{n+m} unter Abspaltung einer niedermolekularen Gruppe, wobei ein Makro-Radikal vom ursprünglichen Polymerisationsgrad $n + m$ und ein niedermolekulares Radikal R gebildet werden;

Gl. (9) die Dissoziation des niedermolekularen Lösungsmittels in zwei freie niedermolekulare Radikale R.

Bei Anwesenheit eines Radikalfängers X werden die nach (7), (8) und (9) gebildeten Bruchstücke abgefangen:

$$P\cdot + X \rightarrow P{-}X \tag{10}$$
$$R\cdot + X \rightarrow R{-}X. \tag{11}$$

Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß Radikalfänger wie *DPPH* und Jod nicht nur mit den Zersetzungsbruchstücken nach (7) bis (9) reagieren, sondern auch mit angeregten Molekeln selbst, so daß neben (10) und (11) ein Verbrauch der Radikalfänger auch durch Reaktionen der Art

$$X + P^* \text{ (oder } P^\dagger) \rightarrow \text{Additionsprodukt} \tag{12}$$
$$X + L^* \text{ (oder } L^\dagger) \rightarrow \text{Additionsprodukt} \tag{13}$$

stattfindet, z. B. nach einem Stern-Volmer-Mechanismus:

$$R_i - R_2^* + X \rightarrow R_1{-}X + R_2\cdot \tag{14}$$
$$R_2\cdot \quad + X \rightarrow R_2{-}X. \tag{15}$$

Schließlich ist noch die Übertragung von Anregungsenergie zwischen Molekeln des Lösungsmittels und des Polymeren zu berücksichtigen:

$$P^* \text{ (oder } P^\dagger) + L \rightarrow P + L^* \tag{16}$$
$$L^* \text{ (oder } L^\dagger) + P \rightarrow L + P^*, \tag{17}$$

wodurch die Zersetzung und Anregung des Lösungsmittels bzw. des Polymeren sensibilisiert wird (Indirekte Strahlenwirkung).

Experimentelles

Die meisten Versuche wurden mit sauerstoff-freien Lösungen des Polymethacrylesters und *DPPH*- bzw. Jod-Zusatzes durchgeführt. Nach Einfüllen von 40 cm³ der Lösung in das Bestrahlungsgefäß

wurde durch dieses ein Strom reinen Argons zur Vertreibung der Luft geleitet und das Gefäß anschließend verschlossen. Bei Versuchen mit sauerstoffhaltigen Lösungen wurde während der Bestrahlung ein langsamer Sauerstoffstrom durch die Flüssigkeit geschickt. Die Bestrahlungsgefäße besaßen die bereits früher beschriebene Form[21]; hierbei wird die ^{60}Co-Strahlenquelle in das freie Zentrum des Gefäßes geschoben, so daß die zu bestrahlende Lösung die Quelle umhüllt und die radial nach außen dringende Strahlung weitgehend ausgenützt wird. Als Strahlenquelle dienten ^{60}Co-Präparate von 71 und 13 *Curie*. Intensitätsbestimmungen geschahen mit dem Fe^{2+}-Dosimeter ($G[Fe^{3+}] = 15{,}6$).

Nach der Bestrahlung wurde aus der Extinktionsabnahme der Lösung der Gesamtverbrauch des Radikalfängers ermittelt. [Extinktionskoeffizient des *DPPH* bei 520 mμ: $1{,}15 \cdot 10^4$ mol^{-1} l cm^{-1}. Extinktionskoeffizient des Jods bei 500 mμ: $1{,}03 \cdot 10^3$ mol^{-1} l cm^{-1} (benzolische Lösungen).] Molekulargewichtsbestimmungen des Polymeren vor und nach der Bestrahlung erfolgten durch Bestimmung der $Z\eta$-Werte der Lösungen. Die Ermittlung der Molekulargewichte aus den viskosimetrischen Messungen erfolgte nach Formeln von G. V. Schulz und Mitarbeitern[22]. Das bestrahlte Polymere wurde schließlich durch 5 bis 20faches Umfällen mit Heptan und Benzol von unverbrauchtem Radikalfänger bzw. niedermolekularen Reaktionsprodukten des *DPPH* oder Jods gereinigt.

Bei den Versuchen mit *DPPH* geschah die Bestimmung des in das Polymere eingebauten *DPPH* spektrophotometrisch. Der Polymethacrylester besitzt nach der Bestrahlung und Reinigung durch Umfällen gelbe Farbe, die für die Additionsprodukte des *DPPH* charakteristisch ist. Die Extinktionsmessungen zur Bestimmung der Menge des eingebauten *DPPH* mußten bei einer Wellenlänge erfolgen, bei der die Reaktionsprodukte des *DPPH* unabhängig von ihrer Struktur dieselbe spezifische Absorption besitzen. Wir haben mehrere Derivate des *DPPH* sowohl synthetisiert[23] als auch durch Strahlenreaktionen des *DPPH* hergestellt und ihre Spektren vermessen. Es zeigte sich, daß diese Präparate weitgehend unabhängig von ihrer Struktur bei 420 mμ

[21] A. Henglein und H. Url, Z. physik. Chem. Neue Folge, **9** (1956) 285.

[22] G. V. Schulz und F. Blaschke, J. prakt. Chem. **158** (1941) 130; G. Meyerhoff, Makromolekulare Chem. **12** (1954) 45.

[23] Herrn Dr. Hörlein, Farbenfabriken Bayer, Elberfeld, sei für die Überlassung mehrerer Derivate des Diphenyl-pikryl-hydrazins herzlich gedankt.

gleiche Absorption besitzen; der spezifische Extinktionskoeffizient des *DPPH*-Anteils beträgt in solchen Derivaten $2{,}9 \cdot 10^3$ mol^{-1} 1 cm^{-1}.

Bei den Versuchen mit Jod geschah die Bestimmung des in das Polymere eingebauten Jods durch Markierung des Radikalfängers mit dem radioaktiven Isotop ^{131}J. Den Lösungen wurde vor der Bestrahlung soviel ^{131}J zugesetzt, daß im Flüssigkeitszählrohr eine Aktivität von etwa 50 000 Teilchen pro Minute angezeigt wurde. Die spezifische Aktivität der Lösung und des durch Umfällen gereinigten Polymeren wurden bestimmt und hieraus die Menge des eingebauten Jods errechnet.

Läßt man Lösungen des Polymethacrylesters mit Zusätzen von Jod oder *DPPH* ohne Bestrahlung längere Zeit stehen, so gelingt es nicht, durch mehrfaches Umfällen des Polymeren diese Zusätze vollständig abzutrennen. Dies weist darauf hin, daß zwischen dem Polymethacrylester und jenen Zusätzen eine Reaktion abläuft, deren Geschwindigkeit allerdings sehr gering ist. Um die Ergebnisse der Bestrahlungsversuche zu korrigieren, wurde jeweils eine unbestrahlte Probe der Lösung in der oben beschriebenen Weise aufgearbeitet und die Menge des nicht abtrennbaren Radikalfängers als Blindwert von der Menge des durch Bestrahlung eingebauten Radikalfängers abgezogen.

DPPH- und Jod-Einbau in Abhängigkeit von ihrer Konzentration und der Bestrahlungsdauer

Bei kleinen Konzentrationen der Radikalfänger nimmt die Menge des in den Polymethacrylester eingebauten *DPPH* bzw. Jods mit steigender Konzentration der Radikalfänger zu; denn in diesem Konzentrationsbereich werden mit steigender *DPPH*- bzw. Jod-Konzentration immer mehr Zwischenprodukte der Zersetzung des Polymeren abgefangen, bevor sie durch Reaktionen untereinander desaktiviert werden. Oberhalb einer „kritischen" Konzentration, die für das Jod bei etwa 10^{-3} Grammatom/l liegt, werden alle gebildeten reaktionsfähigen Zwischenkörper abgefangen und der Einbau der Radikalfänger wird hier konzentrationsunabhängig (Abb. 1). Für den *DPPH*-Einbau ist die kritische Konzentration sogar noch kleiner[24]. Bei allen folgenden Versuchen wurde die Ausgangskonzentration des *DPPH* bzw. Jods so groß gemacht, daß ihre Konzentrationen auch nach der Bestrahlung noch größer als die kritischen waren.

[24] Vgl. A. Chapiro, J. Chim. physique **51** (1954) 165.

In den Abb. 1 bis 3 ist die Ordinate die Menge der eingebauten Radikalfänger, bezogen auf die Menge des bestrahlten Polymethacrylsäuremethylesters (*PMM*). Wir bezeichnen diese Größe im folgenden als „Zersetzung" Z des Polymeren:

$$Z = \frac{\text{Zahl der eingebauten Gramm-Äquival. } DPPH \text{ bzw. Jod}}{\text{Zahl der Grundmole des bestrahlten } PMM} \quad . \quad (18)$$

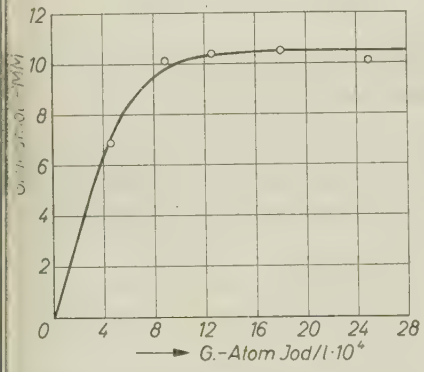


Abb. 1. Jod-Einbau (Ordinate) in Abhängigkeit von der Jod-Konzentration (Abszisse). Konzentration des Polymeren: 0,25 Grundmol/l. Lösungsmittel: Benzol. Dosis: $9 \cdot 10^5\ r$

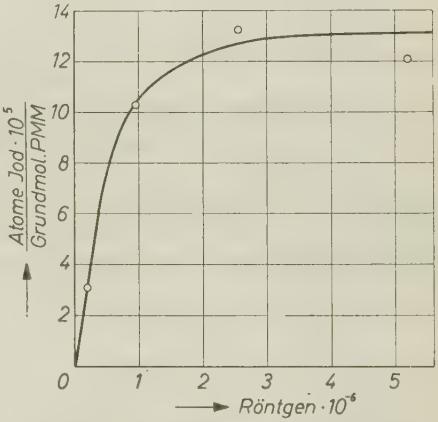


Abb. 2. Jod-Einbau (Ordinate) in Abhängigkeit von der Dosis (Abszisse). Benzolische Lösung des Polymeren (0,25 Grundmol/l)

Wenn der Radikalfänger sich an alle gebildeten Bruchstücke des Polymeren anlagert, gibt Z den Bruchteil der Grundeinheiten des Polymeren an, die durch die Bestrahlung eine chemische Veränderung erfahren haben. Da diese Bedingung keineswegs für jeden Radikalfänger in gleichem Maße erfüllt ist, hängen die ermittelten Werte für Z nicht nur von der Strahlenempfindlichkeit des Polymeren, sondern auch von der Reaktionsfreudigkeit des verwendeten Radikalfängers ab.

Der Jod-Einbau nimmt mit steigender Bestrahlungsdauer (Dosis) zunächst zu, um dann einem Grenzwert zuzustreben (Abb. 2). Offenbar ist das jodhaltige Polymere, das zunächst entsteht, gegen weitere Bestrahlung nicht stabil, so daß ein Gleichgewicht zwischen der Geschwindigkeit des Jodeinbaus und der Jodabspaltung erreicht wird. Im Falle des *DPPH* nimmt der Einbau auch bei sehr großen Bestrahlungszeiten (bzw. Dosen) immer weiter zu (Tab. 1).

Tabelle 1. *DPPH-Einbau in Abhängigkeit von der Dosis*
Konzentration des Polymethacrylesters: 0,5 Grundmol/l Lösungsmittel: Benzol

Dosisleistung $[r/h]$	Bestrahlungszeit $[h]$	Dosis $[r]$	*DPPH*-Einbau: Mol. *DPPH* / Grundmol. *PMM*
$5{,}6 \cdot 10^4$	16	$8{,}9 \cdot 10^5$	$0{,}06 \cdot 10^{-2}$
$5{,}6 \cdot 10^4$	65	$3{,}6 \cdot 10^6$	$0{,}15 \cdot 10^{-2}$
$3{,}0 \cdot 10^5$	189	$5{,}7 \cdot 10^7$	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$
$3{,}0 \cdot 10^5$	507	$1{,}5 \cdot 10^8$	$3{,}2 \cdot 10^{-2}$

DPPH- und Jod-Einbau in Abhängigkeit von der Konzentration des Polymethacrylesters

Aus den Tab. 2 und 3, sowie Abb. 3 ist zu entnehmen, daß der Einbau der zugesetzten Radikalfänger in benzolischen Lösungen von der Konzentration des Polymethacrylesters abhängt. Bei Polymeren-

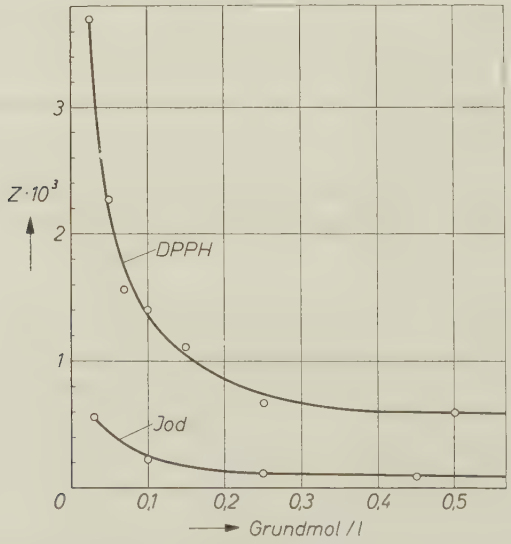


Abb. 3. Zersetzung des Polymeren (*DPPH*- und Jod-Einbau) in Abhängigkeit von der Konzentration des Polymeren (vgl. Tab. 2 und 3)

konzentrationen über 0,3 Grundmol/l ist der Einbau des *DPPH* und Jods praktisch konstant, während unterhalb jener Konzentration ein Ansteigen des Einbaus mit fallender Konzentration zu beobachten ist. Es ist hieraus zu schließen, daß der Polymethacrylester in verdünnten

benzolischen Lösungen größere Strahlenempfindlichkeit besitzt als in konzentrierten.

Die konzentrationsunabhängige Zersetzung des Polymeren bei Konzentrationen oberhalb 0,3 Grundmol/l ist so zu deuten, daß hier die Zersetzung im wesentlichen durch die direkte Wirkung gebildeter Compton- und Sekundärelektronen auf das gelöste Polymere zustande kommt. Da die Zahl der an dem Polymeren erzielten Ionisations- und

Tabelle 2. *DPPH-Einbau in Abhängigkeit von der Konzentration des Polymethacrylesters*

Dosisleistung: $5{,}6 \cdot 10^4 r/h$. Bestrahlungszeit: 16 Stunden. *DPPH*-Konzentration: $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Benzolische, sauerstoff-freie Lösungen

Konzentration *PMM* [Grundmol/l]	*DPPH*-Einbau: Mol *DPPH* / Grundmol *PMM*	*G*-Wert*	Energie pro eingebaute Molekel *DPPH*** [eV]
0,025	$3{,}70 \cdot 10^{-3}$	43,4	2,3
0,05	$2{,}27 \cdot 10^{-3}$	27,0	3,7
0,07	$1{,}57 \cdot 10^{-3}$	18,9	5,3
0,10	$1{,}39 \cdot 10^{-3}$	16,4	6,1
0,15	$1{,}12 \cdot 10^{-3}$	13,3	7,5
0,25	$0{,}67 \cdot 10^{-3}$	7,9	12,6
0,50	$0{,}59 \cdot 10^{-3}$	7,0	14,3

* Zahl der *DPPH*-Molekeln, die pro 100 eV vom Polymeren direkt aufgenommener Energie eingebaut werden.

** 100/G.

Tabelle 3. *Jod-Einbau in Abhängigkeit von der Konzentration des Polymethacrylesters*

Dosisleistung: $5{,}6 \cdot 10^4$ r/h. Bestrahlungszeit: 16 Stunden. Jod-Konzentration: $3{,}0 \cdot 10^{-3}$ Grammatom/l. Benzolische, sauerstoff-freie Lösungen

Konzentration *PMM* [Grundmol/l]	Jod-Einbau: Atome Jod / Grundmol *PMM*	*G*-Wert*	Energie pro eingebautes Jod-Atom** [eV]
0,03	$5{,}62 \cdot 10^{-4}$	6,53	15
0,10	$2{,}20 \cdot 10^{-4}$	2,56	39
0,25	$1{,}04 \cdot 10^{-4}$	1,22	82
0,45	$0{,}84 \cdot 10^{-4}$	0,97	103

* Zahl der Jodatome, die pro 100 eV vom Polymeren direkt absorbierter Energie eingebaut werden.

** 100/G.

Anregungsakte proportional seiner Konzentration (bzw. seinem Elektronenanteil an der Lösung) ist, ist die Zahl der eingebauten *DPPH* (bzw. Jod-) Äquivalente ebenfalls proportional der Konzentration des Polymeren:

$$[DPPH]_{eingebaut} = k_1 \cdot [P], \tag{19}$$

und das Verhältnis Z_d (Zersetzung durch direkte Wirkung) ist konstant:

$$Z_d = \frac{[DPPH]_{eingebaut}}{[P]} = k_1. \tag{20}$$

Der Anstieg von Z bei kleinen Konzentrationen (Abb. 3) deutet darauf hin, daß sich hier eine Zersetzung durch indirekte Strahlenwirkung in zunehmendem Maße bemerkbar macht, indem durch irgend einen Mechanismus absorbierte Strahlenenergie vom Lösungsmittel auf das gelöste Polymere übertragen wird. Entsteht in der verdünnten Lösung durch Anregung des Lösungsmittels eine bestimmte Anzahl von aktiven Molekeln, die ihre Energie rasch an das Polymere übertragen, so wird die absolute Menge des durch diesen Vorgang eingebauten *DPPH* (bzw. Jods) unabhängig von der Konzentration des Polymeren sein:

$$[DPPH]_{eingebaut} = k_2, \tag{21}$$

und die auf die Menge des bestrahlten Polymeren bezogene Menge des eingebauten Radikalfängers Z_i (Zersetzung durch indirekte Strahlenwirkung) wird:

$$Z_i = \frac{[DPPH]_{eingebaut}}{[P]} = \frac{k_2}{[P]}, \tag{22}$$

so daß:

$$Z = Z_d + Z_i = k_1 + k_2/[P]. \tag{23}$$

Der allgemeine Verlauf von $Z_{([P])}$ nach Gl. 23 entspricht dem der experimentellen Kurven in Abb. 3.

Bei den G-Werten in Tab. 2 und 3 ist die Menge des eingebauten Radikalfängers nicht auf die von der betreffenden Lösung insgesamt aufgenommene Energie, sondern auf den vom gelösten Polymeren direkt absorbierten Energieanteil der Lösung bezogen; dieser läßt sich leicht aus den Elektronenanteilen des Polymeren und des Lösungsmittels errechnen. Bei großen Konzentrationen des Polymethacrylesters, bei denen der Einbau im wesentlichen durch die direkte Wirkung der Compton- und Sekundär-Elektronen auf das Polymere zustande kommt, erfolgt der *DPPH*-Einbau mit einem G-Wert von

7, während der G-Wert des Jodeinbaus hier 0,97 ist. Diese Werte entsprechen 14,3 eV bzw. 103 eV direkt absorbierter Energie pro eingebautes Äquivalent *DPPH* bzw. Jod. Der Jodeinbau erfolgt unter gleichen Bedingungen also langsamer als der des *DPPH*; dies weist darauf hin, daß nicht alle gebildeten Makro-Radikale oder angeregten Molekeln, die mit *DPPH* reagieren, auch Jod anlagern können. Die G-Werte steigen bei kleinen Polymerenkonzentrationen wegen des zunehmenden Anteils der indirekten Wirkung an der Anregung und Zersetzung des Polymeren rasch an, und dementsprechend nimmt die Energie zum Einbau eines Äquivalents *DPPH* bzw. Jod ab. Bei sehr kleinen Konzentrationen wird die durch direkte Strahlenwirkung aufgenommene Energie zum Einbau eines *DPPH*-Moleküls sogar kleiner als die Dissoziationsenergien von *C-C*, *C-H* und *C-O*-Bindungen in organischen Molekeln.

Es erhebt sich nun die Frage, welcher Art die angeregten Molekeln des Benzols sind, die die Zersetzung des Polymethacrylesters sensibilisieren. Über die verschiedenen Anregungszustände des Polymethacrylesters und auch des Benzols ist zu wenig bekannt, und das Problem wird durch die oben erwähnte Tatsache der Anregung von vielen verschiedenen Zuständen des Benzols durch die ionisierende Strahlung so sehr kompliziert, daß ein bis ins einzelne beweisbarer Mechanismus für den beobachteten Sensibilisierungsprozeß nicht gegeben werden kann. Jedoch sei auf einige prinzipielle Schwierigkeiten hingewiesen, die einem eingehenden Verständnis der Energieübertragung in benzolischen Lösungen im Wege stehen:

Nach den gegenwärtigen Vorstellungen über die Strahlenresistenz des Benzols[3] erscheint es wenig wahrscheinlich, daß hochangeregte Molekeln des Benzols, die z. B. nach (6) entstehen, Gelegenheit haben werden, ihre Energie an den gelösten Polymethacrylester abzugeben. Denn die Energieübertragung und -dissipierung zwischen benachbarten Benzolmolekeln findet sehr rasch statt; dies wird auf den relativ geringen Abstand zwischen benachbarten Schwingungsniveaus angeregter Benzolmolekeln zurückgeführt[25] sowie darauf, daß die interatomaren Abstände wegen der gleichmäßigen Verteilung der Anregungsenergie in einer Benzolmolekel wenig geändert werden und deshalb Franck-Condon-Beschränkungen für die Energieübertragung zwischen Benzolmolekeln nicht groß sind[3]. Wegen der kleinen Konzentration des Polymeren in der Lösung erscheint deshalb der Prozeß:

$$C_6H_6^{\dagger} \rightarrow C_6H_6 \tag{24}$$

wesentlich bevorzugt gegenüber

$$C_6H_6^{\dagger} + P \rightarrow P^{\dagger} + C_6H_6 \tag{25}$$

[25] W. N. Patrick und M. Burton, J. phys. Chem. 58 (1954) 424.

und hinzukommt, daß energetisch der umgekehrte Prozeß

$$P^{\dagger} + C_6H_6 \rightarrow P + C_6H_6{}^{\dagger} \qquad (26)$$

möglich ist. Eine wirksame Energieübertragung würde jedoch stattfinden, wenn das kleinste Anregungspotential des Polymethacrylesters unter dem kleinsten des Benzols läge[25]; dies entspricht wahrscheinlich optisch nicht beobachtbaren Zuständen. Benzol hat einen tiefliegenden Triplettzustand bei 3,6 eV[26], der nach den oben gemachten Ausführungen durch langsame Sekundärelektronen direkt angeregt werden kann. Eine Übertragung von Energie durch solche metastabilen Benzolmolekeln ist nur möglich, wenn entsprechende Triplettzustände des Polymethacrylesters tiefer liegen; über solche Zustände ist noch nichts bekannt. Jedoch erfolgt der Beginn der UV-Licht-Absorption bei den Karbonsäureestern bei wesentlich kleineren Wellenlängen als beim Benzol[27]. Da man im allgemeinen erwarten darf, daß jene optisch nicht beobachtbaren Zustände wie die niedrigsten angeregten Singulettzustände zueinander liegen, ist es wenig wahrscheinlich, daß der Polymethacrylester wirklich einen tiefer liegenden Triplettzustand besitzt als das Benzol.

DPPH- und Jod-Einbau in verschiedenen Lösungsmitteln

Benzol ist ein Lösungsmittel, das gegen ionisierende Strahlung relativ stabil ist[3, 11]. Bei den oben geschilderten Versuchen mit benzolischen Lösungen des Polymethacrylesters betrug die Menge des in das gelöste Polymere eingebauten *DPPH* etwa 20% der *DPPH*-Menge, die insgesamt durch Zersetzung des Lösungsmittels und des Polymeren verbraucht wird. In Lösungsmitteln größerer Strahlenempfindlichkeit ist der Gesamtverbrauch des *DPPH* entsprechend größer; wie Tab. 4 zeigt, ist aber auch die Menge des eingebauten *DPPH* größer als in benzolischen Lösungen. Die Zersetzung des Polymethacrylesters hängt demnach von der Art des Lösungsmittels ab, in dem er der Gamma-Strahlung ausgesetzt wird.

Die Lösungsmittel in Tab. 4 seien in 3 Gruppen eingeteilt: 1. Benzol, in dem der Polymethacrylester relativ stabil gegen Gamma-Strahlen ist. 2. Lösungsmittel, wie Dioxan, Iso-Buttersäureester und Nitrobenzol, in denen die Zersetzung des Polymethacrylesters nur 2 bis 3mal rascher erfolgt als in Benzol. 3. Lösungsmittel, wie Chloroform und Chlorbenzol, in denen der *DPPH*-Einbau in das Polymere mit etwa 10facher Geschwindigkeit als in Benzol erfolgt.

Bei den Versuchen nach Tab. 4 ist die Strahlenenergie, die das gelöste Polymere jeweils durch direkte Einwirkung der Compton- und

[26] H. Shull, J. chem. Physics **17** (1949) 295.

[27] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 3. Teil, Molekeln 11.

Sekundär-Elektronen erhält, gleich groß. Die gegenüber der benzolischen Lösung größeren *G*-Werte für den *DPPH*-Einbau sind so zu deuten, daß in den anderen Lösungsmitteln die Übertragung von absorbierter Strahlenenergie vom Lösungsmittel auf den Polymethacrylester in entsprechend größerem Maße erfolgt als in Benzol. Die

Tabelle 4. *DPPH-Einbau in verschiedenen Lösungsmitteln*

Konzentration *PMM*: 0,10 Grundmol/l. Dosisleistung: $5{,}6 \cdot 10^4$ r/h. Bestrahlungszeit: 7 Stunden. Sauerstoff-freie Lösungen

Lösungsmittel	*DPPH*-Einbau: Mol *DPPH* / Grundmol *PMM*	*G*-Wert*	Energie pro eingebaute *DPPH*-Molekel** [eV]
Benzol	$0{,}34 \cdot 10^{-3}$	9,2	10,9
Dioxan	$0{,}66 \cdot 10^{-3}$	17,8	5,62
Isobuttersäure-methylester	$1{,}02 \cdot 10^{-3}$	27,6	3,62
Nitrobenzol	$1{,}02 \cdot 10^{-3}$	27,6	3,62
Chlorbenzol	$2{,}60 \cdot 10^{-3}$	70,4	1,42
Chloroform	$4{,}70 \cdot 10^{-3}$	128	0,78

* Zahl der *DPPH*-Molekeln, die pro 100 eV vom Polymeren direkt absorbierter Energie eingebaut werden.

** 100/G.

G-Werte für den *DPPH*-Einbau in Chloroform-Lösung des Polymethacrylesters sind erstaunlich groß und zeigen, daß hier ein besonders effektiver Mechanismus zur Zersetzung des Polymeren durch indirekte Strahlenwirkung vorliegen muß. Die besonders hohe Zersetzung des Polymethacrylesters in den chlorhaltigen Lösungsmitteln Chloroform und Chlorbenzol läßt daran denken, daß in diesen Fällen die Energieübertragung durch einen rein chemischen Prozeß zustandekommt: Freie Chloratome, die durch die Zersetzung dieser Lösungsmittel entstehen, könnten dem Polymeren ein *H*-Atom entreißen; das hierdurch entstandene Makro-Radikal würde eine Molekel *DPPH* addieren. Jedoch erscheint es wenig wahrscheinlich, daß es freien Chloratomen in Gegenwart des als äußerst wirksamen Radikalfänger bekannten *DPPH* gelingen könnte, eine chemische Reaktion mit dem Polymeren einzugehen. Wir möchten deshalb auch hier die Zersetzung durch indirekte Strahlenwirkung als eine Übertragung von Elektronen-Anregungsenergie vom Lösungsmittel auf das Polymere deuten.

Tab. 5 zeigt, daß auch der Jod-Einbau in Chloroform-Lösungen des Polymethacrylesters wesentlich rascher erfolgt als in benzolischer Lösung. In Chloroform-Lösung erfolgt ein sehr starker Verbrauch des gelösten Jods durch die Zersetzung des Lösungsmittels, weshalb nur ein kleiner Teil der eingesetzten ^{131}J-Aktivität in das Polymere eingebaut wird; die Meßgenauigkeit bei der Bestimmung dieses kleinen Aktivitätsanteils war deshalb nicht so gut wie bei den Versuchen mit benzolischen Lösungen, was in den ziemlich großen Unterschieden der ermittelten G-Werte nach Tab. 5 zum Ausdruck kommt.

Tabelle 5. *Jod-Einbau in verschiedenen Lösungsmitteln*

Konzentration PMM: 0,10 Grundmol/l. Dosisleistung: $5{,}7 \cdot 10^4$ e/h. Sauerstoff-freie Lösungen

Lösungsmittel	Bestrahlungszeit [Stunde]	Jod-Einbau: $\frac{\text{Atome Jod}}{\text{Grundmol } PMM}$	G-Wert*	Energie pro eingebautes Jod-Atom** [eV]
Benzol	16	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$	2,56	39
Chloroform	7	$4{,}4 \cdot 10^{-4}$	12	8,3
Chloroform	3	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$	22	4,5

* Zahl der Jodatome, die pro 100 eV vom Polymeren direkt absorbierter Energie eingebaut werden.

** 100/G.

Abbau des Polymethacrylesters durch Gamma-Strahlung

Der Polymethacrylester erfährt während der Bestrahlung seiner Lösungen einen Abbau, der sich in einer Abnahme der Viskosität der Lösung bemerkbar macht. Der Abbau ist auf die Spaltung von C-C-Bindungen in der langen Hauptkette des Polymeren gemäß (7) zurückzuführen. Aus Tab. 6 erkennt man, daß der durch eine bestimmte Dosis erzielte Endpolymerisationsgrad des Polymeren in verdünnten benzolischen Lösungen unabhängig von der Konzentration des Polymeren ist. Die Abbaugeschwindigkeit, d. h. die Zahl der durch eine bestimmte Dosis gespaltenen Bindungen, ist demnach proportional der Konzentration des Polymeren. Dies ist ein Abbaugesetz, das zu erwarten ist, wenn der Abbau nur durch die direkte Einwirkung der Compton- und Sekundärelektronen auf das Polymere zustandekommt; die Anregung des Polymeren durch Energieübertragung aus dem Lösungsmittel macht sich demnach nicht in einer zusätzlichen Zunahme der Abbaugeschwindigkeit bei kleinen Polymeren-Konzentrationen

bemerkbar, wie dies bei dem Einbau von *DPPH* und Jod der Fall war. Falls die Energieübertragung bei den Versuchen nach Tab. 2 und 3 durch tiefliegende angeregte Zustände des Benzols zustandekommt, wäre dieser Befund verständlich: Denn hierbei wird eine Energie übertragen, die zur Spaltung einer Bindung in der Hauptkette des Polymeren zu klein ist, aber zur Zersetzung einer Seitengruppe oder zur Bildung eines angeregten Makromoleküls, das mit *DPPH* oder Jod reagiert, ausreicht.

Tabelle 6. *Abbau des Polymethacrylesters in sauerstoff-freier, jodhaltiger benzolischer Lösung*

Dosisleistung: $2{,}97 \cdot 10^5$ r/h. Bestrahlungszeit: 17 Stunden. Jodkonzentration: $3 \cdot 10^{-3}$ Grammatom/l. Anfangspolymerisationsgrad des *PMM*: $1{,}81 \cdot 10^4$

Konzentration des *PMM* [Grundmol/l]	Endpolymerisationsgrad *PMM*	Zahl der gespaltenen Bindungen / Grundmol *PMM*	*G*-Wert*	Energie zur Spaltung einer Bindung der Hauptkette** [eV]
0,0126	$0{,}96 \cdot 10^4$	$4{,}85 \cdot 10^{-5}$	0,103	972
0,030	$1{,}03 \cdot 10^4$	$4{,}24 \cdot 10^{-5}$	0,089	1120
0,060	$1{,}00 \cdot 10^4$	$4{,}44 \cdot 10^{-5}$	0,093	1070

* Zahl der gespaltenen Bindungen in der Hauptkette des Polymeren pro 100 eV vom Polymeren direkt absorbierter Energie.

** 100/G.

Vergleicht man die aus den Molekulargewichten vor und nach der Bestrahlung errechnete Anzahl der gespaltenen Bindungen der Hauptkette mit der Zahl der eingebauten Jod- bzw. *DPPH*-Äquivalente, so lassen sich die Anteile der Prozesse (7) und (8) an der Zersetzung des Polymethacrylesters in Jod- bzw. *DPPH*-haltiger Lösung bestimmen. Pro gespaltene Bindung in der Hauptkette des Polymeren entstehen zwei freie Makro-Radikale nach (7), die je ein Äquivalent Jod oder *DPPH* binden. Käme die Zersetzung des Polymethacrylesters nur durch einen Abbau nach (7) zustande, müßten die *G*-Werte für den Einbau der Radikalfänger das Doppelte des *G*-Wertes für die Spaltung von Bindungen der Hauptkette betragen. Nun erkennt man aus Tab. 6, daß die *G*-Werte für die Spaltung der Hauptkette des Polymethacrylesters in benzolischer Lösung etwa 10mal kleiner als für den Jod-Einbau (Tab. 3) und etwa 70mal kleiner als für den *DPPH*-Einbau (Tab. 2) bei direkter Strahlenwirkung (Konzentration des Polymeren 0,5 Grundmol/l in Tab. 2 und 3) sind. Dementsprechend beträgt die

Energie, die zur Spaltung einer Bindung in der Hauptkette vom Polymeren direkt aufgenommen werden muß, ca. 1000 eV. Es ist somit der Schluß zu ziehen, daß der Polymethacrylester in Lösung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Jod und *DPPH* im wesentlichen eine Zersetzung an den Seitengruppen erleidet nach (8), wobei aktive Zwischenkörper entstehen, die mit *DPPH* und Jod reagieren, ohne daß hierbei der Polymerisationsgrad geändert wird; ein Bruch von Bindungen der Hauptkette findet dagegen nur in untergeordnetem Maße statt.

Alexander, Charlesby und Ross[6] untersuchten die Zersetzung von Polymethacrylsäuremethylester im festen Zustand unter dem Einfluß von ionisierenden Strahlen: Hier wurde etwa die gleiche Anzahl Seitengruppen zersetzt wie Bindungen in der Hauptkette des Polymeren gespalten werden, wobei die zur Spaltung einer solchen Bindung erforderliche Energie 61 eV betrug. Der Polymethacrylester zeigt demnach im festen Zustand und in Jod- bzw. *DPPH*-haltiger Lösung unterschiedliches Verhalten gegenüber Gamma-Strahlung: Gegen einen Abbau wird er in Lösung stabiler als im festen Zustand, während die Zersetzung der Seitengruppen in Lösung mit erhöhter Geschwindigkeit abläuft.

Die Beeinflussung des *DPPH*- und Jod-Einbaus durch gelösten Sauerstoff

Bei der Besprechung der Versuche in Tab. 2 bis 5 war bereits darauf hingewiesen worden, daß der Jod-Einbau in den Polymethacrylester unter gleichen Bedingungen etwa 7mal langsamer erfolgt als der *DPPH*-Einbau. Dies ist so zu deuten, daß nicht alle Zersetzungsprodukte des Polymethacrylesters, die mit *DPPH* reagieren, auch Jod anlagern können. Nach Tab. 7 wird der Einbau des *DPPH* in das Polymere durch gelösten Sauerstoff innerhalb der Fehlergrenze unserer Meßmethode nicht beeinflußt, während der Jod-Einbau weitgehend inhibiert wird. Es ist bekannt, daß die Anlagerung des *DPPH* an freie *C*-Radikale durch Sauerstoff unterbunden wird[14]. Es scheint demnach, daß bei der Zersetzung der Seitengruppen des Polymethacrylesters intermediär Produkte entstehen, die gegen molekularen Sauerstoff unempfindlich sind. Solche Produkte könnten angeregte Makromolekeln oder *O*-Radikale sein, die durch Zersetzung der Ester-Seitengruppen entstehen. Da *DPPH* ein Reagenz ist, das nicht nur auf freie *C*-Radikale spezifisch ist, sondern auch mit *O*-Radikalen reagiert[8], wäre so der hohe *DPPH*-Einbau und seine Unempfindlich-

keit gegen molekularen Sauerstoff zu verstehen. Die Bildung solcher Zersetzungsprodukte würde auch den geringen Jodeinbau verstehen lassen, da eine Anlagerung von Jod an freie *O*-Radikale nicht möglich ist. Der geringe Jodeinbau und seine Beeinflußbarkeit durch gelösten Sauerstoff deuten darauf hin, daß freie *C*-Radikale bei der Zersetzung der Seitengruppen nur in kleiner Menge entstehen.

Tabelle. 7. *DPPH- und Jod-Einbau in sauerstoff-freien und sauerstoffhaltigen Lösungen*

Konzentration des *PMM*: 0,1 Grundmol/l. Dosisleistung: $5{,}6 \cdot 10^4$ *r*/h

Lösungsmittel	Zusatz	gelöstes Gas	Bestrahlungszeit [h]	Einbau: Äquival. *DPPH* bzw. Jod / Grundmol. *PMM*
Benzol	*DPPH*	Sauerstoff	7	$2{,}8 \cdot 10^{-4}$
Benzol	*DPPH*	Argon	7	$3{,}4 \cdot 10^{-4}$
Chloroform	*DPPH*	Sauerstoff	3	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$
Chloroform	*DPPH*	Argon	3	$4{,}8 \cdot 10^{-3}$
Benzol	Jod	Sauerstoff	7	$1{,}9 \cdot 10^{-5}$
Benzol	Jod	Argon	7	$8{,}0 \cdot 10^{-5}$

Herrn Prof. G. Schmid danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen durch Bereitstellung von Institutsmitteln, sowie Herrn Dr. R. Schulz, Mainz, für die freundliche Überlassung des *DPPH*.

Institut für physikalische Chemie der Universität Köln

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 10, S. 156—160 (1957)

Zur Deutung der HÜCKEL-KRAFFTschen Zusatzglieder in der DEBYE-HÜCKELschen Theorie der starken Elektrolyte

Von

M. J. SPARNAAY

(Eingegangen am 21. 8. 56)

1. Einleitung

Neuerdings haben HÜCKEL und KRAFFT[1] unter Anwendung einer von KIRKWOOD[2] entwickelten statistischen Methode den Einfluß der die Ionen umgebenden Hydrathülle auf das thermodynamische Verhalten der Elektrolytlösungen rechnerisch verfolgt.

DEBYE und HÜCKEL[3] haben bekanntlich die folgende Differentialgleichung gelöst:

$$\Delta\overline{\psi}_i(r) = \varkappa^2\overline{\psi}_i(r)\,. \tag{1}$$

Hierin bedeutet $\overline{\psi}_i(r)$ das mittlere Potential in einer Elektrolytlösung in der Entfernung r vom Ion i. Wenn der Fall eines binären einwertigen Elektrolyten betrachtet wird, wie es hier geschehen soll, ist $\varkappa^2 = \frac{8\pi n\varepsilon^2}{DkT}$ (n ist die Anzahl der Ionen pro cc, ε ist die Elementarladung, D die dielektrische Konstante, k die BOLTZMANNsche Konstante und T die absolute Temperatur).

Statt dessen soll nach HÜCKEL und KRAFFT die folgende Gleichung gelöst werden:

$$\Delta\overline{\psi}_i(r) = \varkappa^{*2}\,\overline{\psi}_i(r)\,. \tag{2}$$

$$\varkappa^{*2} = \varkappa^2\Big\{1 + n\Big[\frac{3}{2}\cdot\frac{\varepsilon^2}{DkT}\Big(\frac{B_{11}}{a_{11}} + \frac{2B_{12}}{a_{12}} + \frac{B_{22}}{a_{22}}\Big) - (B_{11} + B_{22} - 2B_{12}) - \frac{\varepsilon^2}{DkT}\cdot\frac{\varkappa}{1+\varkappa\bar{a}}(B_{11} + 2B_{12} + B_{22})\Big]\Big\}\,. \tag{3}$$

wo $\bar{a} = \frac{1}{3}(a_{11} + a_{12} + a_{22})$.

[1] E. HÜCKEL und G. KRAFFT, Z. physik. Chem. Neue Folge **3** (1955) 135.
[2] J. G. KIRKWOOD, J. chem. Physics **2** (1934) 767.
[3] P. DEBYE und E. HÜCKEL, Physik. Z. **24** (1923) 185.

Die $B_{ij} (i = 1, 2;\ j = 1, 2)$ sind gewisse Raumversperrungsfunktionen. Wären die Ionen mit ihren Hydrathüllen harte Kugeln mit Radien a_i und a_j, wie es im folgenden angenommen werden soll, so wären die B_{ij} gleich $\frac{2}{3}\pi a_{ij}^3$ wobei die $a_{ij} = a_i + a_j$ $(i = 1, 2;\ j = 1, 2)$. Nach Eigen und Wicke[4], die das zweite Zusatzglied in der eckigen Klammer [Gleichung (3)] errechnet haben, ist $B_{12} \ll B_{11}$ oder B_{22}, weil entgegengesetzt geladene Ionen einander besser nähern können als Ionen mit gleicher Ladung. Dieses Glied bewirkt, wie man verstehen kann, eine „Aufblähung" der Ionensphäre.

Im folgenden wird ein Versuch gemacht, die beiden von Hückel und Krafft hinzugefügten Glieder zu deuten. Es sollen dabei keine numerischen Rechnungen durchgeführt werden, und auch die Schwankungsglieder aus der Kirkwoodschen Theorie sollen vernachlässigt werden.

2. Das negative Zusatzglied

Die Gleichung (1) ist aus der folgenden Gleichung gewonnen:

$$\Delta \bar{\psi}_i(r) = -\frac{4\pi}{D} \bar{\varrho}_i(r)\,, \tag{4}$$

wo $\bar{\varrho}_i(r)$ die mittlere Ladungsdichte in der Entfernung r vom Ion i ist.

$$\bar{\varrho}_i(r) = \varepsilon_i n \left\{ \exp\left(-\frac{V_{i1}}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{V_{i2}}{kT}\right) \right\}$$
$$\to -\varepsilon_i n \left\{ \frac{V_{i1}}{kT} - \frac{V_{i2}}{kT} \right\} \quad i = 1, 2;\ \varepsilon_1 = -\varepsilon_2 = \varepsilon\,. \tag{5}$$

Es wird immer angenommen, daß die $|V_{i1}|$ und $|V_{i2}| \ll kT$ sind. Debye und Hückel haben für die potentiellen Energien V_{i1} und V_{i2} gesetzt:

$$V_{i1} = \varepsilon_1 \bar{\psi}_i(r)$$

und

$$V_{i2} = \varepsilon_2 \bar{\psi}_i(r)\,, \tag{6}$$

wo ε_i die Ladung vom Ion 1 und ε_2 die Ladung vom Ion 2 ist. Die Ionen werden nun nicht länger, wie es in der Debye-Hückelschen Theorie geschah, als Punktladungen angesehen, sondern es wird angenommen, daß sie, mittels einer Hydrathülle, einen gewissen Raum

[4] E. Wicke und M. Eigen, Naturwissenschaften **38** (1951) 453; **39** (1952) 108; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55** (1951) 354; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 551, 836; **57** (1953) 319; Z. Naturforsch. **8a** (1953) 161; siehe auch [1] Z. physik. Chem. Neue Folge **3** (1955) 136.

erfüllen. Es ist daher berechtigt, in den potentiellen Energien an Stelle der Ladung ε_1 und ε_2 zu setzen:

$$\bar{\varepsilon}_1 = \varepsilon_1 + \int \bar{\varrho}_1(r)\, d\tau$$

und (7)

$$\bar{\varepsilon}_2 = \varepsilon_2 + \int \bar{\varrho}_2(r)\, d\tau\,.$$

Dabei sollen sich die Integrationen erstrecken über die ausgeschlossenen Volumina zweier Ionen. Es soll aber berücksichtigt werden, daß dieselbe geometrische Situation vorliegt, wie die, welche zum VAN DER WAALSschen b in der Theorie der Gase führt: Die ausgeschlossenen Volumina zweier Ionen sind $2B_{ij}$ $(i = 1, 2;\ j = 1, 2)$. Integriert man hierüber, dann hat man auch hier den Effekt einmal für das Ion i, das andere Mal für das Ion j, also doppelt gezählt.* Die Ladungsdichten $\bar{\varrho}_1(r)$ und $\bar{\varrho}_2(r)$ haben dieselbe Gestalt wie in Gleichung (5):

$$\bar{\varrho}_1(r) = -\varepsilon_1 n \left(\frac{V_{11}}{kT} - \frac{V_{12}}{kT}\right)$$

und (8)

$$\bar{\varrho}_2(r) = -\varepsilon_2 n \left(\frac{V_{12}}{kT} - \frac{V_{22}}{kT}\right) \qquad r \leqslant a_{ij}\,.$$

Für die potentiellen Energien ist wieder die Gleichung (6) gültig. Innerhalb einer Kugel vom Radius $r = a_{ij}$ sind diese potentiellen Energien konstant und zwar:

$$V_{ij} = \frac{\varepsilon_i \varepsilon_j \varkappa}{D(1+\varkappa a)} \qquad i = 1, 2;\ j = 1, 2\,. \tag{9}$$

Es wird also:

$$\begin{aligned}
\bar{\varepsilon}_1 &= \varepsilon_1 \left\{1 - \frac{\varepsilon^2 n}{DkT} \cdot \frac{\varkappa}{1+\varkappa a}\left(\int_0^{B_{11}} d\tau + \int_0^{B_{12}} d\tau\right)\right\} \\
&= \varepsilon_1 \left\{1 - \frac{\varepsilon^2 n}{DkT} \cdot \frac{\varkappa}{1+\varkappa a}\,(B_{11} + B_{12})\right\} \\
\bar{\varepsilon}_2 &= \varepsilon_2 \left\{1 - \frac{\varepsilon^2 n}{DkT} \cdot \frac{\varkappa}{1+\varkappa a}\,(B_{12} + B_{22})\right\}.
\end{aligned} \tag{10}$$

Diese Werte werden in die Gleichungen (7) und (5) eingetragen und liefern sofort das negative Zusatzglied von HÜCKEL und KRAFFT.

Es ergibt sich aus den Gleichungen (10), daß man dem ein Ion begleitenden Gebiet (der Hydrathülle) eine mittlere, der Ladung des zentralen Ions entgegengesetzte Ladung zuschreiben kann.

---

* Für diese Bemerkung möchte ich Herrn Prof. Dr. E. HÜCKEL herzlichst danken.

Diese entgegengesetzte Ladung stellt den Einfluß dar, welche die Ionenwolke auf ein zentrales Ion mit einer Hydrathülle ausübt.

3. Das positive Zusatzglied

Nimmt man für kleinere Entfernungen als a_{11}, a_{12} und a_{22} die Gültigkeit des COULOMB-Potentials an:

$$V_{ij} = \frac{\varepsilon_i \varepsilon_j}{Dr}; \quad r \leqslant a_{ij}; \quad i = 1,2; \quad j = 1,2, \tag{11}$$

$$(|V_{ij}| \ll kT)$$

und nimmt man weiterhin an, die Hydrathüllen wären durchdringlich, wie es in der DEBYE-HÜCKELschen Theorie der Fall ist, so würde man, wie es aus der Gleichung (8) gefolgert werden kann, für die mittlere Ladung im Volumen der Hydrathüllen $\delta\varepsilon_1$ um ein Ion mit der Ladung ε_1 bekommen:

$$\begin{aligned} \delta\varepsilon_1 &= -\varepsilon_1 \left[\frac{\varepsilon^2 n}{DkT} \left\{ \int_0^{B_{11}} \frac{1}{r}\, d\tau + \int_0^{B_{12}} \frac{1}{r}\, d\tau \right\} \right] \\ &= -\varepsilon_1 \left[\frac{\varepsilon^2 n}{DkT} \cdot \frac{3}{2} \left(\frac{B_{11}}{a_{11}} + \frac{B_{12}}{a_{12}} \right) \right], \end{aligned} \tag{12}$$

und $\delta\varepsilon_2$ würde sein:

$$\delta\varepsilon_2 = -\varepsilon_2 \left[\frac{\varepsilon_2 n}{DkT} \cdot \frac{3}{2} \left(\frac{B_{12}}{a_{12}} + \frac{B_{22}}{a_{22}} \right) \right].$$

Diese Ladungen $\delta\varepsilon_1$ und $\delta\varepsilon_2$ sind in der DEBYE-HÜCKELschen Theorie mit inbegriffen. Um der Undurchdringlichkeit der Hydrathüllen Rechnung zu tragen, wird man also die Ladung ε_1 um einen Betrag $\delta\varepsilon_1$ und die Ladung ε_2 um einen Betrag $\delta\varepsilon_2$ vermindern müssen. Hieraus ergibt sich sofort das positive Zusatzglied.

4. Schlußbemerkung

HÜCKEL und KRAFFT erhielten ihre Resultate mittels einer statistischen Behandlung, wo jede Annäherung kritisch untersucht wurde. Das ist in der vorliegenden Arbeit nicht möglich, und es kann den obigen Ausführungen daher keine selbständige theoretische Bedeutung beigelegt werden.

Die Gleichungen (6) bedeuten nach ONSAGER[5] und KIRKWOOD[2] die Gleichsetzung der potentiellen Energie der mittleren Kraft V_{ij} mit der

[5] L. ONSAGER, Chem. Reviews **13** (1933) 73.

mittleren potentiellen Energie $\varepsilon_j \overline{\psi}_i(r)$. Diese Gleichsetzung bedeutet im allgemeinen, daß gewisse Wechselwirkungen zwischen Teilen des Systems, i. c. zwischen einem Ion und seiner Umgebung vernachlässigt sind. Von der hier gegebenen Behandlung läßt sich nur sagen, daß dabei nach einer Aufhebung der Diskrepanz zwischen der potentiellen Energie der mittleren Kraft und der mittleren potentiellen Energie gestrebt ist.

Philips Forschungslaboratorium N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken
Eindhoven-Niederlande

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 10, S. 161—164 (1957)

Untersuchung von Reaktionen in Verbrennungsgasen mittels einer Strömungsmethode

Von

C. Franze

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 23. 8. 56)

Im folgenden wird über vorläufige Untersuchungen der Gleichgewichtseinstellung in Wassergas berichtet.

Wassergas im Gleichgewicht bei einer Temperatur wurde durch Zugaben einer Komponente isotherm aus dem Gleichgewicht entfernt und die Rückkehr in das Gleichgewicht beobachtet. Dazu diente ein Ofen, dessen Temperatur über eine hinreichend lange Strecke konstant war, Abb. 1.

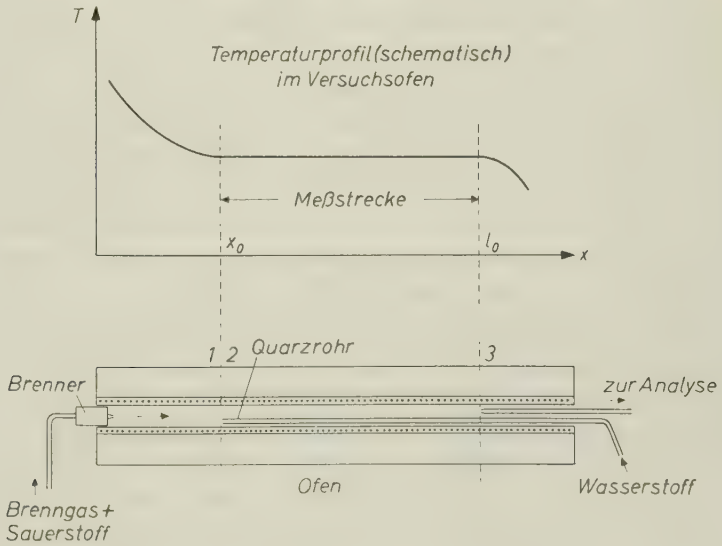


Abb. 1. Versuchsanordnung

Der Reaktionsraum besteht aus einem 1 m langen Quarzrohr von 25 mm Durchmesser, das auf maximal 1300 °K geheizt werden konnte. Die Länge der eigentlichen Meßstrecke, von 1 bis 3, deren Temperatur innerhalb weniger Grade konstant war, betrug ca. 60 cm.

Das Ausgangsgemisch stammte aus einer Kohlenwasserstoff-Sauerstoff- bzw. einer CO-H_2-Sauerstoff-Flamme, die auf einem technischen Brenner für Methan-Sauerstoff brannte. Die Düse wurde mit Wasser auf einer konstanten Temperatur von 80 °C gehalten. Das in den Brenner eintretende Gas wurde mit Strömungsmessern dosiert und getrocknet. An der mit 2 bezeichneten Stelle (Abbildung) wurden dem heißen Gas wechselnde Mengen Wasserstoff zugemischt.

Voraussetzung der angewandten Methode ist, daß das zu analysierende Gemisch seine Zusammensetzung nicht mehr ändert, sobald es in die Sonde bei 3 eingetreten ist.

Ursprünglich wurde als Sonde ein mit Wasser gekühltes Quarzrohr verwendet. Es zeigt sich aber, daß das nicht nötig war; es genügte, das Gas durch ein einfaches Quarzrohr abzusaugen, da sich die Zusammensetzung nicht mehr änderte, sobald der Gasstrom in das Gebiet fallender Temperatur am Ende des Ofens kam. Das abgesaugte Gemisch aus CO_2, CO, H_2 und H_2O wurde folgendermaßen analysiert:

In einem abgezweigten getrockneten Strom wurde zunächst in einer Gasbürette (mit Quecksilber als Absperrflüssigkeit) der CO_2-Gehalt bestimmt. Der restliche Teil des Gases wurde kontinuierlich in 2 Waschflaschen von CO_2 befreit und in dem resultierenden binären Gemisch aus CO und H_2 der Wasserstoff mittels Wärmeleitfähigkeit gemessen. Mit diesen beiden Angaben, dem CO_2-Gehalt und dem Verhältnis $H_2 : CO$, ergibt sich die vollständige Zusammensetzung des Gases, wenn das Verhältnis $C : H$ im Frischgas bekannt ist. Als Brenngas wurde für die folgenden Versuche ein Gemisch aus Kohlenoxyd und Wasserstoff verwendet, das in einer Druckbombe vorgemischt war und dessen Zusammensetzung mit der Wärmeleitfähigkeitszelle kontrolliert wurde.

Zunächst wurde geprüft, ob das heiße Gas innerhalb des Gebietes konstanter Temperatur die zugehörige Gleichgewichtszusammensetzung hatte. Die aus dem Wassergasgleichgewicht berechnete Gleichgewichtstemperatur sollte dann innerhalb der Fehlergrenzen mit der Ofentemperatur übereinstimmen. Daß dies in einem Temperaturbereich von ca. 1100 bis 1300 °K der Fall war, zeigt die folgende Tabelle. Das in den Brenner eintretende Gas bestand aus 82,2 % CO, 3,8 % H_2 und 14,0 % O_2.

Die Gleichgewichtskonstante K wurde berechnet nach $K = \frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]}$

Nr.	T_{Ofen}	Gaszusammensetzung in Vol. %				K	T_{Gl}	$\frac{T_{Gl}}{T_{Ofen}}$
		CO_2	H_2	CO	H_2O			
36	1276	31,94	2,43	63,60	2,03	1,665	1280	1,003
28	1259	30,59	2,51	64,95	1,95	1,651	1272	1,010
41	1199	31,80	2,59	63,74	1,87	1,443	1221	1,018
46	1119	32,37	2,85	63,17	1,61	1,108	1134	1,013

Die Übereinstimmung ist ausreichend.

Die Strömungsgeschwindigkeit v im Reaktionsrohr ergibt sich aus dem Gasdurchsatz D und der Ofentemperatur nach der Beziehung:

$$v = \frac{D}{q} \cdot \frac{T_{Ofen}}{T_0}$$

mit q = Rohrquerschnitt.

Die Reaktionszeit Δt berechnet sich dann nach:

$$\Delta t = \frac{l_0}{v}$$

l_0 = Länge der Meßstrecke.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist gegeben durch:

$$\frac{\Delta [H_2]}{\Delta t} = R_{H_2}$$

$\Delta [H_2]$ = Änderung der H_2-Konzentration zwischen $x = x_0$ und $x = l_0$

In der folgenden Tabelle ist die so ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit R_{H_2} für einige Gemische bei verschiedenen Ofentemperaturen angegeben.

Nr.	Temp. °K	$[H_2] \cdot 10^7$ mol/cm³		$\Delta[H_2] \cdot 10^7$	Δt sec	$\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} \cdot 10^9$
		$x = x_0$	$x = l_0$			
29	1272	4,36	3,88	0,48	15,7	3,1
31	1272	6,05	5,42	0,63	15,4	4,1
32	1272	8,24	7,34	0,90	15,0	6,0
42	1221	4,44	4,32	0,12	16,5	0,73
44	1221	8,66	8,30	0,36	15,8	2,3
49	1134	9,59	9,55	0,04	15,9	0,25

Aus der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich eine scheinbare Aktivierungsenergie der Bruttoreaktion zu 72,2 kcal/mol. Dieser Wert erscheint verträglich mit einem Mechanismus über *H*-Atome und *OH*-Radikale.

Herrn Professor Jost danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung einer Sachbeihilfe.

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 10, S. 165—183 (1957)

Diffusion von Ionen und Elektronen

Von

H. J. Oel

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 24. 8. 56)

Die Bewegung von Ionen und Elektronen gehorcht bei idealem Verhalten der Nernst-Planckschen Bewegungsgleichung und der Poisson-Gleichung. Diese Gleichungen haben infolgedessen eine große und vielseitige Bedeutung; unter anderem sind sie wichtig zur Beschreibung von Halbleitern, festen und flüssigen Ionenleitern, Ionenaustauschern, sowie Anlaufvorgängen und ähnlichen Reaktionen.

Eine geschlossene Integration der Gleichungen gelingt nicht. In der vorliegenden Arbeit werden daher verschiedene Methoden angegeben, die zu brauchbaren Näherungs-Lösungen führen.

Zusammenstellung der Bezeichnungen

a	Gesamtlänge der Probe
c	Konzentration der beweglichen Teilchen
C	Konzentration der Festladung
D	Dielektrizitätskonstante
F	Faradaysche Konstante
I	elektrischer Strom
J	Teilchenstrom
j	Teilchenfluß = Teilchenstrom pro Flächeneinheit
R	Gaskonstante
T	Temperatur
t	Zeit
u	Beweglichkeit
U	elektrische Spannung
z	Ladungszahl
η	elektrochemisches Potential
μ	chemisches Potential
φ	elektrisches Potential

σ	elektrische Leitfähigkeit
ϱ	elektrische Ladung

Indizes

I	Phase oder Bereich
i	Teilchenart
o	konstante Größe

Einführung

Die Diffusion ungeladener Teilchen ist theoretisch ausführlich und erfolgreich behandelt worden, und es kann daher auf eine umfassende Literatur verwiesen werden[1]. Für elektrisch geladene Teilchen tritt neben dem Diffusionsstrom ein Feldstrom auf. Dadurch wird die Behandlung der Differentialgleichungen außerordentlich erschwert. Die nach Nernst und Planck[2] benannte Bewegungsgleichung geladener Teilchen wird heute üblicherweise in folgender Form geschrieben:

$$j = -cu \operatorname{grad} \eta$$

und η ist:

$$\eta = \mu + zF\varphi\,.$$

Sowohl für Ionen wie für Elektronen[3] gilt bei genügender Verdünnung die Boltzmann-Statistik und daher

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \frac{c}{c_0}$$

mit konstantem μ_0.

Dabei muß nicht nur die Konzentration der betrachteten Teilchensorte genügend klein sein, sondern auch die übrigen Konzentrationen müssen entweder klein oder annähernd konstant sein.

Beim Übergang zu höheren Konzentrationen ist μ keine so einfache Funktion von c. Dann ist es für Elektronen nötig, zur Fermi-Statistik

[1] W. Jost, Diffusion in Solids, Liquids, Gases, New York 1952; J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford 1956.

[2] W. Nernst, Z. physik. Chem. **2** (1888) 613; **4** (1889) 129; M. Planck, Ann. Physik u. Chem. **39** (1890) 161; **40** (1890) 561; A. Einstein, Ann. Physik (4) **17** (1905) 549.

[3] „Elektronen" wird gebraucht als Sammelbegriff für Defekt- und Überschußelektronen — p und n Elektronen, in der gleichen Weise wie „Ionen" der Sammelbegriff für Kationen und Anionen ist.

überzugehen. Für Ionen müssen die Konzentrationen durch Aktivitäten ersetzt werden, bzw. für Gase pflegt man Virialkoeffizienten einzuführen oder mit einer Gleichung für reale Gase – VAN DER WAALS-Gleichung – zu rechnen.

In dieser Arbeit wird angenommen, daß die Teilchenbeweglichkeit u konstant ist. Das gilt ebenfalls nur für genügend große Verdünnungen wie oben und für nicht zu große Kräfte, letzteres betrifft insbesondere die elektrische Feldstärke*.

Nach den Vorstellungen des Elektronenbändermodells ändert sich zwar die effektive Masse und damit die Beweglichkeit innerhalb eines Bandes, bei großen Verdünnungen und kleinen Feldstärken befinden sich aber alle Elektronen am Bandrand innerhalb eines schmalen Bereiches, in dem mit konstanter Beweglichkeit gerechnet werden kann.

Unter idealem Verhalten soll jetzt verstanden werden, daß $\mu = \mu_0 + RT \ln \frac{c}{c_0}$ gilt und die Beweglichkeit u konstant ist.

Da auch die POISSON-Gleichung gilt, ergeben sich für den idealen Fall bei beliebiger Koordinatenabhängigkeit die folgenden Ausgangsgleichungen für geladene Teilchen[4]:

$$j_i = -c_i u_i \operatorname{grad} \eta_i \tag{I.}$$

$$-\frac{D}{4\pi} \operatorname{div} \operatorname{grad} \varphi = \Sigma c_i z_i F + CF \tag{II.}$$

$$\eta_i = z_i F \varphi + RT \ln \frac{c}{c_0} + \mu_{i0}. \qquad i = 1,2 \ldots n \tag{III.}$$

Für n bewegliche Teilchen sind das $2n + 1$ Gleichungen, die entsprechend den obigen Ausführungen sowohl für Teilchentransport in der festen, flüssigen und gasförmigen Phase gelten, also insbesondere für Halbleiter, Anlaufschichten, Ionenaustauscher, Elektrolytschmelzen, Elektrolytlösungen und ionisierte Gase. Allerdings spielt in der angegebenen Reihe die Konvektion eine immer stärkere Rolle. Darauf soll nicht eingegangen werden.

Das mit „Bewegung elektrisch geladener Teilchen" zu überschreibende Gebiet läßt sich wie folgt unterteilen:

---

* Diese Bedingung ist wesentlich für die Gültigkeit der NERNST-PLANCKschen Bewegungsgleichung. Sie entspricht kleinen Abweichungen vom Gleichgewicht.

[4] Dabei sind keine Kreuzeffekte berücksichtigt.

1. Der flußlose Fall

Außer den Gleichungen I, II und III gilt dann noch:

$$J_i = j_i = 0$$

bzw. $\eta_i =$ konstant.

Dabei handelt es sich insbesondere um die experimentelle und theoretische Bestimmung der Konzentrationsverteilungen in unmittelbarer Nähe von Phasengrenzen oder ähnlichen Unstetigkeitsstellen. Davon soll nur in bezug auf einige grundsätzliche Dinge gesprochen werden, ohne auf die zahlreichen Beispiele, wie etwa die Grenzen Metall/Elektrolyt, Salz/Elektrolyt, Halbleiter/Gas usw., näher einzugehen.

Der flußlose Fall dient aber als Ausgangspunkt für Näherungsmethoden und wird daher unter diesem Gesichtspunkt behandelt.

2. Der stationäre Teilchenstrom

Es ergibt sich die zusätzliche Bedingung: $J_i =$ konstant, bzw.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0.$$

Die allgemeine Behandlung des stationären Teilchenstroms ist der Inhalt dieser Arbeit. Dabei sollen die Übereinstimmung bei der Berechnung verschiedener Systeme und die gemeinsamen Gesichtspunkte herausgearbeitet werden. Bezüglich der speziellen Berechnung von Dioden[5], Trockengleichrichtern, Ionenaustauschern[6], Elektrolytsystemen usw. sei auf die umfangreiche Literatur verwiesen. Der stationäre Fall läßt sich bei der „Gleichstrompolarisation" verwirklichen und spielt daher bei der Elektrochemie von Elektrolyten eine wichtige Rolle[7]. Während man sich aber dort in der Hauptsache mit dem Polarisationsanteil beschäftigt, der auf Grund der Reaktionshemmung entsteht, wird dieser hier nicht behandelt, da in den zu betrachtenden Systemen keine chemische Reaktion stattfindet oder die Reaktionshemmung so klein ist, daß sich das aus dem Massenwirkungsgesetz ergebende Gleichgewicht, auch wenn Teilchenfluß vorliegt, nicht ändert.

---

[5] E. Spenke, Elektronische Halbleiter Berlin, Göttingen, Heidelberg 1955.

[6] T. Teorell, Progress in Biophysics 3 (1953) 305.

[7] H. Gerischer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59 (1955) 604.

3. Die allgemeine Behandlung

Dann stellt die Kontinuitätsgleichung die noch fehlende Beziehung dar;

$$\operatorname{div} j_i = -\frac{\partial c_i}{\partial t}.$$

Natürlich ist der stationäre Fall hiervon ein Sonderfall, und der flußlose Fall ist ein Sonderfall des stationären.

Der allgemeine Fall ist mit der aus der Elektrochemie bekannten Wechselstrompolarisation[7] zu vergleichen.

Es lassen sich damit Wechselstromkennlinien, Impedanzmessungen, Relaxationserscheinungen und ähnliche Vorgänge behandeln. Die Integration der entsprechenden Differentialgleichungen soll nicht durchgeführt werden. Es zeigt sich aber, daß die unter Fall zwei gewonnenen Resultate auf Wechselstromfluß übertragen werden können, wenn es berechtigt ist, von Quasistationärität zu sprechen. Das möge an einem Beispiel erläutert werden. Bei der Berechnung der Wechselstromkennlinie eines Metall/Halbleiter-Kontaktes kann für nicht zu hohe Frequenzen angenommen werden, daß die Konzentrationseinstellung der Elektronen in der Grenzschicht sehr schnell erfolgt und sich daher zu jedem Wert der Wechselspannung ein stationärer Elektronenstrom ausbilden kann. Andererseits ändert sich die Konzentration der Ionen innerhalb einer Periode infolge ihrer geringen Beweglichkeit nicht, und sie können daher als Festladungen behandelt werden.

Den Gleichungen I, II und III liegt keine Vorstellung über die Struktur der Materie und den Mechanismus der Teilchenbewegung – Platzwechsel – zugrunde. Diese Fragestellung wird für Ionen von der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten oder der Theorie der Übergangszustände aufgegriffen.

Als Beispiele seien die Berechnungen von Jost[8] für Ionenkristalle und die von Zwolinski, Eyring und Reese[9] für Ionenaustauscher angeführt. So gelingt es, die Ionenbeweglichkeit u zu ermitteln, die in der Gleichung I zunächst noch als eine durch die Messung zu bestim-

[8] W. Jost, Halbleiterprobleme II, Herausgeber W. Schottky, Hamburg 1954, S. 145.

[9] B. J. Zwolinski, H. Eyring und C. E. Reese, J. physic. Colloid Chem. **53** (1949) 1426.

mende Konstante enthalten ist. Die Problemstellung ist also eine völlig andere als bei den in dieser Arbeit durchzuführenden Berechnungen; beide Rechnungen ergänzen sich, stellen aber nicht zwei zum gleichen Ziel führende verschiedene Wege dar. Dasselbe gilt bei Elektronen für die Bändertheorie, auch dort wird mit der Einführung einer effektiven Masse die Elektronenbeweglichkeit behandelt.

Für den stationären, linearen Fall schreiben sich die Ausgangsgleichungen:

$$j_i = -c_i u_i \frac{d\eta}{dx} \tag{I.}$$

$$-\frac{D}{4\pi}\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \Sigma c_i z_i F + CF \tag{II.}$$

$$\eta_i = z_i F\varphi + RT \ln \frac{c_i}{c_0} + \mu_{i0} \tag{III.}$$

$$J_i = \text{konstant.} \tag{IV.}$$

Durch Einsetzen von III in I ergibt sich:

$$j_i = -c_i u_i \left[z_i F \frac{d\varphi}{dx} + RT \frac{d \ln c_i}{dx} \right]$$

und differenziert

$$\frac{j_i}{u_i} c_i^{-2} \frac{dc_i}{dx} = z_i F \frac{d^2\varphi}{dx^2} + RT \left[c_i^{-1} \frac{d^2 c_i}{dx^2} - c_i^{-2} \left(\frac{dc_i}{dx} \right)^2 \right]$$

mit II folgt:

$$\frac{j_i}{u_i z_i} c_i^{-2} \frac{dc_i}{dx} + \frac{RT}{z_i} c_i^{-2} \left(\frac{dc_i}{dx} \right)^2 - \frac{RT}{z_i} c_i^{-1} \frac{d^2 c_i}{dx^2} = -\frac{F}{D} 4\pi \left[\Sigma c_i z_i F + CF \right].$$

Infolge der Linearität ist auch der Fluß j_i konstant und unterscheidet sich vom Teilchenstrom J_i nur durch den konstanten Faktor, der durch die Fläche gegeben ist.

Die Transformation

$$y_i = \frac{d \ln c_i}{dx}$$

liefert:

$$\frac{j_i y_i}{c_i u_i z_i} - \frac{c_i y_i RT}{z_i} \frac{dy_i}{dc_i} + \frac{4\pi F}{D} [\Sigma c_i z_i F + CF] = 0 \tag{0001}$$

(c wird als unabhängige Variable aufgefaßt).

Der Fall $n = 1$, $C = 0$ ist physikalisch nicht sinnvoll. Dann bleibt als einfachster Fall: $n = 1$, $C =$ konstant $\neq 0$

$$\frac{jy}{cuz} - \frac{cyRT}{z}\frac{dy}{dc} + \frac{4\pi F}{D}[czF + CF] = 0, \qquad (0002)$$

$$A \cdot \frac{y}{c} - Bcy\frac{dy}{dc} + Ec + G = 0.$$

(A, B, E, G bezeichnen die entsprechenden Konstanten.)

Das ist eine Abelsche Differentialgleichung zweiter Art. Diese lassen sich in der Regel auf die Form $z'(z + f(x)) = 1$ bringen. Für spezielle Funktionen $f(x)$ findet sich im Nachlaß[10] Abels die Differentialgleichung gelöst, nicht aber für die hier vorliegende Funktion.

$$yy' = \frac{A}{Bc^2}y + \frac{E}{B} + \frac{G}{Bc} = f_1(c)y + f_0(c) \qquad \text{1. Transformation}$$

$$u(c) = y - F_1(c) \qquad F_1(c) = \int f_1(c)dc$$

$$(u + F_1)u' = f_0 \qquad \text{2. Transformation}$$

$$(v + F_0)v' = 1 \qquad v(F_0) = u(c) \qquad F_0(c) = \int f_0(c)dc$$

oder in den üblichen Variablen

$$(z + f(x))z' = 1 \qquad f(x) = -\frac{A}{Bc} \qquad x = \frac{Ec}{B} + \frac{G}{B}\ln c.$$

Der nächste einfache Fall lautet $n = 2$, $C = 0$, $j_2 = 0$; er ergibt:

$$\frac{j_1}{u_1 z_1 c_1^2}\frac{dc_1}{dx} + \frac{RT}{z_1 c_1^2}\left(\frac{dc_1}{dx}\right)^2 - \frac{RT}{z_1 c_1}\frac{d^2c_1}{dx^2} = -\frac{4\pi F^2}{D}[c_1 z_1 + c_2 z_2]$$

und

$$\frac{RT}{z_2 c_2^2}\left(\frac{dc_2}{dx}\right)^2 - \frac{RT}{z_2 c_2}\frac{d^2c_2}{dx^2} = -\frac{4\pi F^2}{D}[c_1 z_1 + c_2 z_2].$$

Aus der ersten Gleichung lassen sich die Werte für c_2, $\frac{dc_2}{dx}$ und $\frac{d^2c_2}{dx}$ nach ein- bzw. zweimaliger Differentiation bilden. Diese werden in die zweite Gleichung eingesetzt, die dann nur noch c_1 und Ableitungen von c_1 enthält. Diese Gleichung ist ziemlich unübersichtlich und läßt sich nicht integrieren, wie folgende Überlegung zeigt. Um die mathematischen Schwierigkeiten zu vereinfachen, wird $c_2 = 0$ gesetzt. Dann ergibt sich:

$$\frac{j_1}{u_1 z_1 c_1^2}\frac{dc_1}{dx} + \frac{RT}{z_1 c_1^2}\left(\frac{dc_1}{dx}\right) - \frac{RT}{z_1 c_1}\frac{d^2c_1}{dx^2} + \frac{4\pi F^2 z_1 c_1}{D} = 0.$$

[10] N. H. Abel, Œvres complètes, Tome II, S. 26, Christiania 1881.

Die Transformation $y_1 = \frac{d \ln c_1}{d x}$ liefert:

$$\frac{j_1 y_1}{u_1 c_1 z_1} - \frac{c_1 y_1 RT}{z_1} \frac{d y_1}{d c_1} + \frac{4 \pi F^2 z_1 c_1}{D} = 0.$$

Diese Gleichung führt auf die gleiche Abelsche Differentialgleichung wie (0003), und dafür ist bisher noch keine geschlossene Lösung bekannt.

Wie die beiden Beispiele zeigen, gelingt es nicht einmal für die einfachsten Fälle, die Differentialgleichung streng zu lösen, und es muß daher versucht werden, Näherungsmethoden zu finden und für physikalisch sinnvolle Vernachlässigungen Lösungen anzugeben. Eine Möglichkeit ist der Potenzreihenansatz für y aus der Gleichung (0002). Der Ansatz $y = \Sigma a_m j^m$ bzw. $y = \Sigma b_m j^{-m}$ wird in die Gleichung eingesetzt, und so können die Koeffizienten $a_m(c)$ bzw. $b_m(c)$ bestimmt werden. Dieses Verfahren führt immer nur in ganz speziellen Fällen zum Ziel und soll daher hier nicht näher behandelt werden. Schottky und Spenke[11] berechneten auf diese Weise die Kennlinie von zwischenschichtfreien Metall/Halbleiter-Kontakt-Gleichrichtern, dabei mußten allerdings für die verschiedenen Kennlinienbereiche unterschiedliche Reihenansätze gemacht werden, und zwar für positive und negative Potenzen von j.

Zunächst sind noch einige grundsätzliche Punkte zu erörtern. Außer durch die bisher diskutierten Gleichungen wird die Konzentration mancher Ladungsträger durch das Massenwirkungsgesetz verknüpft. So ergeben sich weiter Gleichungen, die für die Lösung zu berücksichtigen sind. Das ist im allgemeinen ohne Schwierigkeiten möglich und ergibt nichts prinzipiell Neues. Oft kann die Lösung der Differentialgleichungen nachträglich dem Massenwirkungsgesetz angepaßt werden, in der gleichen Weise, wie auch noch weitere Randbedingungen zu erfüllen sind.

Wenn völlige Dissoziation vorliegt, erübrigt sich die Berücksichtigung des durch das Massenwirkungsgesetz dargestellten Gleichgewichtes. Das ist für Ionenaustauscher und die übrigen betrachteten Elektrolytsysteme im allgemeinen der Fall, und zwar sowohl für das Gleichgewicht der Ionen untereinander als auch für das Gleichgewicht zwischen Ionen und Festladung.

Bei Halbleitern wird die Wurzel aus der Gleichgewichtskonstanten, die gleich dem Produkt von Überschuß- und Defektelektronenkonzen-

[11] W. Schottky und E. Spenke, Wiss. Veröff. Siemens-Werken **18** (1939) 225.

tration ist, Inversionsdichte c_{in} genannt. Gewöhnlich liegt ein Überschuß von Donatoren oder Akzeptoren vor, so daß das Gleichgewicht stark nach einer Seite verschoben ist. Zwischen den Störstellen und den Elektronen besteht ebenfalls ein Gleichgewicht. Man bezeichnet die vollständige Dissoziation als Donatoren- bzw. Akzeptoren-Erschöpfung. Nur in diesem Fall ist die Konzentration der Festladung als bekannte nur vom Ort abhängige Größe anzusehen. Im Reservefall, d. h. teilweiser Dissoziation, ist die Gleichung II zu ersetzen durch:

$$-\frac{D}{4\pi}\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \Sigma c_i z_i F + c_f F$$

$$A + c_f = C$$

$$\frac{c_f \cdot c_e}{A} = K$$

c_f Zahl der dissoziierten Ladungsträger
A Zahl der nicht dissoziierten Ladungsträger
K Dissoziationskonstante
c_e Elektronenkonzentration

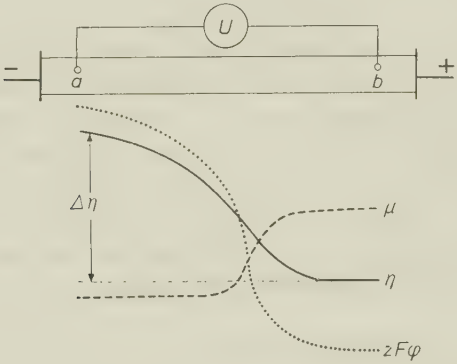


Abb. 1. Messung der Spannung $U = zF\Delta\eta$ bei beliebigem Verlauf der Funktionen $\eta\,(x)$, $\varphi\,(x)$ und $\mu\,(x)$

Im stationären Fall ist der Teilchenstrom nicht von x abhängig. Er ist eine direkt meßbare Größe. Seine Abhängigkeit von einer außen angelegten elektrischen Spannung U, von Konzentrationsunterschieden zu beiden Seiten der Probe und von ähnlichen Randbedingungen soll berechnet werden.

Zur Beschreibung des Systems sollen die thermodynamischen Funktionen $\varphi(x)$, $\mu(x)$ und $\eta(x)$ als Funktionen des Ortes x ermittelt werden.

Diese Funktionen mögen einen willkürlichen Verlauf haben, z. B. den in der Skizze Abb. 1 angegebenen.

Wenn nun die Teilchensorte $_K$ (bzw. ihr Reaktionspartner) zwischen den Punkten $x = a$ und $x = b$ durchtrittsfähig ist, d. h. sich keine für die Teilchen $_K$ undurchlässige Wand zwischen a und b befindet[12], dann gilt:

Zwischen zwei am Orte a und b befindlichen und auf die Teilchen $_K$ ansprechenden Elektroden (Abb. 1) läßt sich eine Spannungsdifferenz U messen[13] und es ist:

$$z_K F U = \eta_K (a) - \eta_K (b) = \Delta \eta_K.$$

Die elektrochemische Potentialdifferenz ist also prinzipiell eine meßbare Größe und gleich der außerhalb der Probe gemessenen Spannungsdifferenz. Auch die zwischen den stromzuführenden Elektroden gemessene Spannungsdifferenz entspricht der Größe $\Delta \eta$, wie sich ergibt, wenn man a und b bis zum Rand der Probe wandern läßt.

Die Differenz $\Delta \varphi$ bzw. $\Delta \mu$ zwischen den Punkten a und b läßt sich nicht direkt messen. Nur für den hier uninteressanten Fall, daß kein Teilchenstrom fließt und sich beide Punkte in der gleichen Phase befinden, läßt sich $\Delta \varphi$ mit einigen plausiblen Annahmen messen.

Das Hauptziel der Berechnung wird sein, die Abhängigkeit zwischen J_i und $\Delta \eta_i$ zu erfassen. Daneben interessiert häufig auch der Zusammenhang zwischen Teilchenstrom und Konzentrationsdifferenz.

Es erweist sich als zweckmäßig, $\Delta \eta$ als Funktion von J auszudrücken. Dann läßt sich nämlich für eine aus mehreren Bereichen bestehende Probe die Lösung durch Aneinandersetzen der Einzellösungen angeben.

$$\Delta \eta = \Delta \eta^{\mathrm{I}} (J) + \Delta \eta^{\mathrm{II}} (J) + \ldots = \Delta \eta (J).$$

Es sollen drei Typen von Bereichen unterschieden werden:

1. Im ganzen Bereich ist μ_0 konstant und die Festladung ist ebenfalls konstant oder doch keine starke Funktion von x.

2. Die Festladung bzw. μ_0 ist eine starke und stetige Funktion des Ortes.

3. Der Bereich umschließt Unstetigkeitsstellen der Festladung bzw. von μ_0 (Phasengrenze).

---

[12] Das ist keine Einschränkung, denn andernfalls ist η_K nicht definiert, und die Messung ist nicht durchführbar.

[13] U ist stromlos zu messen, durch die Probe selbst soll aber ein Strom fließen dürfen.

Kapitel 1

Vernachlässigung der Raumladung

Eine Abschätzung der Gleichung II $-\frac{D}{4\pi}\frac{d^2\varphi}{d\,x^2} = \Sigma c_i z_i F + CF$ läßt sich gewinnen, wenn man den Differentialquotienten $\frac{d^2\varphi}{d\,x^2}$ durch den Differenzenquotienten $\frac{\Delta\varphi}{\Delta\,x^2}$ ersetzt.

Sie ergibt, daß für Konzentrationen größer als $n/100$ und Spannungen $\Delta\varphi$ kleiner als 10 V der Term $\frac{D}{4\pi}\frac{d^2\varphi}{d\,x^2}$ klein gegenüber den übrigen ist, wenn nicht die Gesamtausdehnung des Bereiches kleiner als 10^{-5} mm ist.

In solchen Bereichen, in denen μ_0 konstant und C ebenfalls konstant oder nur schwach veränderlich mit x ist, kann man also für genügend große Entfernung vom Rand die Gleichung II durch die Gleichung IIb ersetzen:

$$\Sigma c_i z_i F + CF = 0\,.$$

Für den linearen Fall ergeben sich dann die folgenden Ausgangsgleichungen:

$$j_i = -c_i u_i \frac{d\,\eta_i}{d\,x}, \tag{I.}$$

$$\Sigma c_i z_i F + CF = 0\,, \tag{II.b}$$

$$\eta_i = z_i F\varphi + RT \ln \frac{c_i}{c_0} + \mu_{i0}\,, \tag{III.}$$

$$J_i = j_i = \text{konstant}. \tag{IV.}$$

Es gelang Teorell[14] für n, n-wertige Elektrolyte und konstante Festladung eine Integration dieses Differentialgleichungssystems durchzuführen, und Schlögl[15] konnte einige Jahre später das System für beliebig-wertige Elektrolyte lösen. Viel früher hatte bereits Pleijel[16] die Gleichungen für beliebig-wertige Elektrolyte für den Fall gelöst, daß der elektrische Strom verschwindet. Diese Lösungen erfordern einen ziemlich großen mathematischen Aufwand und ergeben sich in einer Parameterdarstellung, die den Vergleich mit dem Experiment so erschwert, daß dadurch die praktische Brauchbarkeit dieser

[14] T. Teorell, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55** (1951) 460.
[15] R. Schlögl, Z. physik. Chem. Neue Folge **1** (1954) 305.
[16] H. Pleijel, Z. physik. Chem. **72** (1910) 1.

Lösungen weitgehend eingeschränkt wird. Hier sollen daher die Differentialgleichungen für einige einfache, aber charakteristische Fälle behandelt werden. Es wird dabei Wert darauf gelegt, daß das Resultat unmittelbar mit Messungen an Halbleitern, Ionenaustauschern und Elektrolytsystemen vergleichbar ist, und zwar werden insbesondere die Gleichungen behandelt, die sich an all diesen Systemen verifizieren lassen. Das erste Ziel der Rechnung ist, die nicht meßbare Größe φ zu eliminieren.

Aus I und III folgt:

$$j_i = -c_i u_i z_i F \frac{d\varphi}{dx} - u_i RT \frac{dc_i}{dx},$$

$$\frac{j_i z_i}{u_i} + RT z_i \frac{dc_i}{dx} + \frac{d\varphi}{dx} c_i z_i^2 F = 0,$$

$$\frac{d\varphi}{dx} \Sigma' c_j z_j^2 F + \Sigma' \frac{j_j z_j}{u_j} + RT \Sigma' z_j \frac{dc_j}{dx} = 0. \tag{1010}$$

$$j = 1 \ldots n$$

$$j \neq k \qquad \text{also } \Sigma f_i = \Sigma' f_j + f_k.$$

Aus IIb folgt:

$$\Sigma c_i z_i F + CF = 0,$$

$$\Sigma' c_j z_j + c_k z_k + C = 0,$$

$$\Sigma' z_j \frac{dc_j}{dx} = -z_k \frac{dc_k}{dx} - \frac{dC}{dx}. \tag{1020}$$

Dann ergibt sich:

$$j_k = -\frac{c_k u_k z_k}{\Sigma' c_j z_j^2}\left(RT z_k \frac{dc_k}{dx} + RT \frac{dC}{dx} - \Sigma' \frac{j_j z_j}{u_1}\right) - u_k RT \frac{dc_k}{dx}. \tag{1100}$$

Auf die allgemeine Weiterbehandlung der Gleichung (1100), in welcher φ nicht mehr enthalten ist, soll verzichtet werden. Statt dessen seien die folgenden Sonderfälle betrachtet, für welche die Integration der Gleichung (1100) sofort durchführbar ist.

a) $n = 2; \quad j_2 = 0; \quad C = 0.$

$$j_1 = \left(\frac{z_1}{z_2} - 1\right) u_1 RT \frac{dc_1}{dx}, \tag{1110}$$

und integriert:

$$J_1 = \left(\frac{z_1}{z_2} - 1\right) \frac{u_1 RT}{a} [c_1(a) - c_1(0)] = \left(\frac{z_1}{z_2} - 1\right) \frac{u_1 RT}{x} [c_1(x) - c_1(0)] \tag{1111a}$$

Einmal wird über die ganze Probenlänge, das andere Mal nur bis zur Stelle x integriert.

An Stelle von (1111a) soll abkürzend geschrieben werden:

$$J_1 = \frac{1}{x}\left(\frac{z_1}{z_2} - 1\right) u_1 R T\, c_1(x)\Big|_0^{a,\,x}. \tag{1111}$$

Diese abkürzende Schreibweise wird auch bei allen folgenden Beispielen verwendet.

Somit ist dann berechnet einmal der Teilchenstrom als Funktion der Konzentrationsrandwerte, zum andern die Konzentration an einer beliebigen Stelle x, entweder als Funktion von beiden Randwerten oder von einem Randwerte und dem Teilchenstrom.

b) $n = 2;\qquad C = 0.$

$$j_1 = \left(\frac{z_1}{z_2} - 1\right) u_1 R T \frac{d\,c_1}{d\,x} - \frac{u_1}{u_2}\, j_2\,. \tag{1120}$$

$$J = \frac{1}{x}\left(\frac{z_1}{z_2} - 1\right) u_1 R T\, c_1(x)\Big|_0^{a,\,x} - \frac{u_1}{u_2}\, J_2. \tag{1121}$$

Beim Vergleich mit dem vorigen Beispiel fällt auf, daß für einen bestimmten Konzentrationsunterschied $c_1(a) - c_1(0)$ der Konzentrationsverlauf $c_1(x)$ vom Vorhandensein des Stromes der anderen Teilchensorte völlig unabhängig ist, nicht aber der Teilchenstrom J_1.

c) $n = 2;\qquad j_2 = 0\qquad C = \text{konstant}.$

$$j_1 = \frac{u_1 z_1^2 R T c_1}{z_2 (c_1 z_1 + C)} \frac{d\,c_1}{d\,x} - u_1 R T \frac{d\,c_1}{d\,x}. \tag{1130}$$

$$J_1 = \frac{1}{x}\left[\left(\frac{z_1}{z_2} - 1\right) u_1 R T c_1(x) - \frac{u_1 C R T}{z_2} \ln\left(1 + \frac{z_1 c_1(x)}{C}\right)\right]\Big|_0^{a,\,x}. \tag{1131}$$

d) $n = 2;\qquad C = \text{konstant};\qquad \Sigma z_i j_i = \Sigma z_i J_i = 0.$

Sehr wesentlich ist der Fall, daß insgesamt kein Transport elektrischer Ladung stattfindet, wohl aber Materialtransport; das entspricht: Diffusion in Elektrolyten, Transport durch Membranen und Ionenaustauscher, Anlaufvorgängen und ähnlichen chemischen Reaktionen. Dann ergibt sich als zusätzliche Bedingung: $\Sigma z_i J_i = 0$, und für zwei Teilchensorten bei konstanter Festladung folgt:

$$j_1 = -\frac{c_1\, u_1/u_2\, z_1 z_2 j_2}{c_1 z_1 z_2 + C z_2} + \frac{u_1 z_1^2 R T c_1}{c_1 z_1 z_2 + C z_2} \frac{d\,c_1}{d\,x} - u_1 R T \frac{d\,c_1}{d\,x},$$

$$j_1 - \frac{c_1\, u_1/u_2\, z_1^2 j_1}{c_1 z_1 z_2 + C z_2} = \frac{u_1 z_1^2 R T c_1}{c_1 z_1 z_2 + C z_2} \frac{d\,c_1}{d\,x} - u_1 R T \frac{d\,c_1}{d\,x},$$

$$j_1 = \frac{(u_1 u_2 R T z_1^2 - u_1 u_2 R T z_1 z_2) c_1 - u_1 u_2 R T z_2 C}{-(u_1 z_1^2 - u_2 z_1 z_2)\, c_1 + u_2 z_2 C} \frac{d\,c_1}{d\,x}. \tag{1140}$$

$$J_1 = \frac{1}{x}\left[u_1 u_2\, RT \frac{z_1 - z_2}{u_1 z_1 - u_2 z_2} C_1(x) + u_1 u_2\, RT z_1 C \frac{u_1 z_1 - u_2 z_2}{z_1 (u_1 z_1 - u_2 z_2)^2} \ln\left(u_2 z_2 C + \{u_2 z_1 z_2 - u_1 z_1^2\} c_1(x)\right)\right]\Big|_0^a, \tag{1141}$$

Das Resultat soll mit der Wagnerschen[17] Anlauftheorie verglichen werden, und diese sei daher zunächst für den Fall, daß zum Transport nur eine Ionenart und eine Elektronenart beiträgt, abgeleitet:

$$j_1 = -c_1 u_1 z_1 F \frac{d\varphi}{dx} - c_1 u_1 \frac{d\mu_1}{dx} \qquad | \cdot c_2 u_2 z_2\,,$$

$$j_2 = -c_2 u_2 z_2 F \frac{d\varphi}{dx} - c_2 u_2 \frac{d\mu_2}{dx} \qquad | \cdot c_1 u_1 z_1\,.$$

Nach Subtraktion der zweiten von der ersten Gleichung folgt:

$$j_1 = -\frac{c_1 u_1 \cdot c_2 u_2 \cdot z_2}{c_1 u_1 z_1^2 + c_2 u_2 z_2^2}\left[z_2 \frac{d\mu_1}{dx} - z_1 \frac{d\mu_2}{dx}\right]. \tag{1143}$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich durch Zusammenfassen von

$$z_2 \frac{d\mu_1}{dx} - z_1 \frac{d\mu_2}{dx} = \frac{d\mu}{dx}$$

die von Wagner abgeleitete Formel. Für $|z_1| = |z_2|$ läßt sie sich durch Einführung der Elektronenleitfähigkeit $\sigma_1 = c_1 u_1 z_1$, der Ionenleitfähigkeit $\sigma_2 = c_2 u_2 z_2$ und der Gesamtleitfähigkeit $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$ in die Form bringen:

$$j_1 = -\frac{\sigma_1 \cdot \sigma_2}{\sigma \cdot z} \frac{d\mu}{dx}. \tag{1144}$$

Für den Teilchenstrom kann man dann schreiben:

$$J_1 = \frac{\bar{\sigma}_1 \bar{\sigma}_2 \cdot \Delta\mu}{\bar{\sigma} z a} \tag{1145}$$

$\Delta\mu$ = Freie Enthalpie der Reaktion
a = Dicke der Anlaufschicht

$\bar{\sigma}_1, \bar{\sigma}_2, \bar{\sigma}$ sind unbekannte Mittelwerte und daher ist mit Gleichung (1145) die Integration der Gleichung (1143/44) noch nicht gelungen. Zu diesem Zweck müßte in (1143)

$$\frac{d\mu_1}{dx} = RT \frac{d \ln c_1}{dx}$$

und

$$\frac{d\mu_2}{dx} = RT \frac{d \ln c_2}{dx}$$

[17] C. Wagner, Handbuch der Metallphysik Bd. I, 2, Leipzig 1940; W. Jost, loc. cit. [1] 383.

eingeführt werden. Dann kann noch $-c_2 = \frac{1}{z_2}(c_1 z_1 + C)$ gesetzt werden, und es ergibt sich die Gleichung (1140) und somit dasselbe Resultat (1141). Erst damit ist der Anlaufstrom als Funktion der Randkonzentrationen und der Randwerte der Leitfähigkeiten bekannt.

Während in den bisher behandelten Beispielen a) bis d) die Integration von 1100 streng durchgeführt werden konnte, sollen nunmehr Vernachlässigungen vorgenommen werden.

e) Wenn mindestens eine Konzentration c_j groß gegen c_k und kein Wert j_j/u_j groß gegen j_k/u_k ist, kann der gesamte Quotient in der Gleichung (1100) vernachlässigt werden, da alle Glieder der Summe im Nenner das gleiche Vorzeichen haben, und es ergibt sich:

$$j_k = -u_k R T \frac{d c_k}{d x}. \tag{1150}$$

$$J_k = -\frac{1}{x} u_k R T c_k(x) \Big|_0^{a,x}. \tag{1151}$$

f) $n = 2 \qquad C = \text{konstant}, \qquad c_2 \gg c_1 \qquad c_2 u_2 \gg c_1 u_1,$

$c_2 z_2$ soll als Majoritätsladung, $c_1 z_1$ als Minoritätsladung bezeichnet werden. Der Teilchenstrom J_1 läßt sich als reiner Diffusionsstrom wie unter Punkt e) behandeln. Das soll an diesem Beispiel

$$n = 2 \qquad C = \text{konstant}$$

ausführlicher dargestellt werden.

Für den Minoritätsstrom gilt:

$$J_1 = -\frac{1}{x} u_1 R T c_1(x) \Big|_0^{a,x}. \tag{1161}$$

Bei der Berechnung des Majoritätsstromes kann zwar der Diffusionsanteil vernachlässigt werden, wie man aus Gleichung (1100) ersieht, aber eine geschlossene Integration der Gleichung gelingt nicht.

g) $n = 2 \quad C = \text{konstant} \quad u_2 c_2 \gg u_1 c_1 \quad c_2 \gg c_1 \quad z_1 j_1 = -z_2 j_2.$

Aus Gleichung (1100) folgt dann ebenfalls $j_1 = -u_1 R T \frac{d c_1}{d x}$, und damit ergeben sich die Gleichungen (1171) und (1172) für den Majoritätsstrom:

$$J_1 = -\frac{1}{x} u_1 R T c_1(x) \Big|_0^{a,x}, \tag{1171}$$

$$J_2 = -\frac{z_1}{z_2} J_1. \tag{1172}$$

Für die unter d) behandelten Vorgänge ergibt sich dann an Stelle von (1141) die sehr einfache Formel (1171). Zum gleichen Resultat gelangt man natürlich auch durch Vernachlässigung der Ausdrücke mit $u_1 c_1$ in Gleichung (1140).

Wenn $c_1(o) \ll c_1(a)$ ist, wird mit $\sigma_1 = u_1 c_1 z_1$ aus (1171):

$$J_1 = \frac{1}{a} \frac{\sigma_1(a)}{z_1} RT. \tag{1175}$$

Zum Vergleich der Gleichung (1175) mit (1145): $J_1 = \frac{1}{a} \frac{\bar{\sigma}_1}{z} \Delta\mu$ sei angenommen, daß $\Delta\mu = 1{,}2\, eV$ und die Anlaufschicht defektelektronenleitend ist. (Das entspricht etwa einem Schwermetallhalogenid.)

Dann ergäbe Gleichung (1145) eine zwanzigmal so hohe Anlaufgeschwindigkeit wie Gleichung (1175), wenn man für $\bar{\sigma}_1$ den Wert $\sigma_1(a)$, nämlich die Elektronenleitfähigkeit des Halogenides im Gleichgewicht mit dem Halogen, einsetzen würde.

Wie eingangs schon erwähnt, interessiert besonders der Zusammenhang zwischen J_i und $\Delta\eta_i$. Während bei der bisherigen Umformung und Integration sich c als Randbedingung ergab, soll daher jetzt die Berechnung der gleichen Beispiele so durchgeführt werden, daß $\Delta\eta$ als Randbedingung erhalten wird.

Da die bisherigen Formeln $c = c(x)$ lieferten, läßt sich daraus prinzipiell das gewünschte Resultat wie folgt ermitteln; aus I folgt:

$$J_i \int \frac{dx}{c_i u_i} = -\Delta\eta_i .$$

Für c_i wird die bekannte Funktion $c_i = c_1(x)$ eingesetzt. Dieser Weg soll aber hier nicht beschritten werden, insbesondere weil sich sehr häufig $\int \frac{dx}{c_i(x)}$ nicht geschlossen integrieren läßt. Statt dessen soll die Rechnung analog zu der des vorigen Abschnittes durchgeführt werden.

Aus I und III folgt mit $c_{i\infty} = c_0 \exp(-\mu_{i0}/RT)$

$$j_i = -c_{i\infty} \exp\left[\frac{\eta_i - z_i F\varphi}{RT}\right] \cdot u_i \frac{d\eta_i}{dx} .$$

Gleichung (1010) und (1020) ergeben zusammengefaßt:

$$\frac{d\varphi}{dx} \Sigma' c_j z_j^2 F + \Sigma \frac{j_j z_j}{u_j} - RT\left(z_k \frac{dc_k}{dx} + \frac{dC}{dx}\right) = 0 .$$

Dann liefert die Integration einen Ausdruck für φ, der in die vorherige Gleichung eingesetzt wird.

$$j_k = -c_{k\infty}\, u_k \exp \frac{1}{RT}\Big[\eta_k + z_k \int \frac{1}{\Sigma' c_j z_j^2}\Big(-RT z_k \frac{dc_k}{dx} - RT\frac{dC}{dx} + \Sigma' \frac{j_j z_j}{u\delta}\Big)dx\Big]\cdot \frac{d\eta_k}{dx} \qquad (1200)$$

a) $n = 2 \qquad j_2 = 0 \qquad C = 0$

$$j_1 = -c_{1\infty}\, u_1 \exp\Big(\frac{\eta_1}{RT} - z_1^2 \int \frac{dc_1}{c_2 z_2^2}\Big)\cdot \frac{d\eta_1}{dx},$$

$$j_1 = -c_{1\infty}\, u_1 \exp\Big(\frac{\eta_1}{RT} + \frac{z_1}{z_2}\int \frac{dc_1}{c_1}\Big)\cdot \frac{d\eta_1}{dx},$$

$$\eta_1 = z_1 F\varphi + RT \ln \frac{c_1}{c_{1\infty}},$$

$$\eta_1 = -\frac{z_1}{z_2} RT \ln \frac{c_2}{c_{2\infty}} + RT \ln \frac{c_1}{c_{1\infty}},$$

$$d\eta_1 = -\frac{z_1}{z_2} RT \frac{dc_1}{c_1} + RT \frac{dc_1}{c_1},$$

$$j_1 = -c_{1\infty}\, u_1 \exp\Big(\frac{z_2}{z_2 - z_1}\frac{\eta_1}{RT}\Big)\cdot \frac{d\eta_1}{dx}, \qquad (1210)$$

$$J_1 = -\frac{1}{x}\, c_{1\infty}\, u_1 RT^{\frac{z_2 - z_1}{z_2}} \exp\Big(\frac{z_2}{RT(z_2 - z_1)}\eta(x)\Big)\Big|_0^{a,\,x}, \qquad (1211)$$

c) $n = 2 \qquad j_2 = 0 \qquad C = \text{konstant}$

$$j_1 = -c_{1\infty}\, u_1 \exp \frac{1}{RT}\Big[\eta_1 - \frac{z_1^2}{z_2^2} RT \int \frac{dc_1}{c_2}\Big]\cdot \frac{d\eta_1}{dx},$$

$$\int \frac{z_1 dc_1}{z_2 c_2} = -\int \frac{z_2 dc_2}{z_2 c_2} = -\ln z_2 c_2 = -\ln (C + z_1 c_1).$$

$$j_1 = -c_{1\infty}\, u_1 \exp \frac{1}{RT}\Big[\eta_1 + \frac{z_1}{z_2} RT \ln (C + z_1 c_1)\Big]\cdot \frac{d\eta_1}{dx}. \qquad (1230)$$

Die Integrationskonstante ergibt für das Endresultat einen hier nicht berücksichtigten konstanten Faktor.

Die Nebenrechnung liefert:

$$F\varphi = -\frac{RT}{z_2}\ln\frac{-z_1 c_1 - C}{z_2 c_{2\infty}} = \frac{\eta_1}{z_1} - \frac{RT}{z_1}\ln\frac{c_1}{c_{1\infty}}$$

$$c_1 = \exp\Big[\frac{\eta_1}{RT} + \ln c_{1\infty} - \frac{z_1}{z_2}\ln z_2 c_{2\infty}\Big](-z_1 c_1 - C)^{z_1/z_2}.$$

Es ist eine Fallunterscheidung zu machen, sie ergibt:

für $\frac{z_1}{z_2} = 1$

$$(z_1 c_1 + C) = \frac{C}{1 + z_1 \exp\left[\frac{\eta_1}{RT} + \ln c_{1\infty} - \ln z_2 c_{2\infty}\right]},$$

für $\frac{z_1}{z_2} = -1$

$$(z_1 c_1 + C) = + \frac{C}{2} \pm \sqrt{z \exp\left[\frac{\eta_1}{RT} + \ln c_{1\infty} + \ln z_2 c_{2\infty}\right] + \frac{C^2}{4}},$$

für $\frac{z_1}{z_2} = 1$ folgt dann:

$$j_1 = - c_{1\infty} u_1 \exp \frac{\eta_1}{RT} \cdot \frac{C}{1 + z_1 \exp\left[\frac{\eta_1}{RT} + \ln c_{1\infty} - \ln z_2 c_{2\infty}\right]} \frac{d\eta_1}{dx}.$$

Die Integration läßt sich durchführen:

$$J_1 = - \frac{1}{x} u_1 c_{2\infty} CRT \ln\left[1 + \frac{c_{1\infty}}{c_{2\infty}} \exp \frac{\eta_1(x)}{RT}\right] \Big|_0^{a,\,x}, \qquad (1231)$$

für $\frac{z_1}{z_2} = -1$ läßt sich keine geschlossene Integration durchführen:

$$j_1 = - c_{1\infty} u_1 \exp \frac{\eta_1}{RT} \cdot \left[\frac{C}{2} \pm \sqrt{z_1 c_{1\infty} z_2 c_{2\infty} \exp \frac{\eta_1}{RT} + \frac{C^2}{4}}\right]^{-1} \cdot \frac{d\eta_1}{dx}.$$

e) Mit den gleichen Voraussetzungen wie unter Punkt e) des vorigen Abschnittes können die entsprechenden Vernachlässigungen in Gleichung (1200) vorgenommen werden, und es ergibt sich für den Minoritätsstrom:

$$j_k = - u_k c_{k\infty} \exp \frac{\eta_k}{RT} \cdot \frac{d\eta_k}{dx},$$

$$J_k = - \frac{1}{x} u_k c_{k\infty} RT \exp \frac{\eta_k(x)}{RT} \Big|_0^{a,\,x}. \qquad (1151)$$

f) $n = 2$ $\quad C = \text{konstant} \quad c_2 u_2 \gg c_1 u_1 \quad c_2 \gg c_1$

$$J_1 = - \frac{1}{x} u_1 c_{1\infty} RT \exp \frac{\eta_1(x)}{RT} \Big|_0^{a,\,x}.$$

g) $n = 2$ $\quad C = \text{konstant} \quad c_2 u_2 \gg c_1 u_1 \quad c_2 \gg c_1 \quad z_1 j_1 = - z_2 j_2$

Für J_1 ergibt sich ebenfalls:

$$J_1 = - \frac{1}{x} u_1 c_{1\infty} RT \exp \frac{\eta_1(x)}{RT} \Big|_0^{a,\,x}. \qquad (1171)$$

Da c_2 als annähernd konstant angesehen werden kann, folgt aus:

$$j_2 = -c_2 u_2 \frac{d\eta_2}{dx},$$

$$J_2 = -\frac{1}{x} c_{2\infty} u_2 \eta_2(x) \Big|_0^{a,x} = -\frac{z_1}{z_2} J_1. \tag{1172}$$

Die Berechnung im ersten Teil dieses Kapitels ergibt die Konzentration c als Ortsfunktion, im zweiten Teil wird das elektrochemische Potential η berechnet.

Damit lassen sich sowohl das chemische Potential μ wie das elektrische Potential φ bis auf eine additive Konstante als Funktion des Ortes sofort angeben.

Göttingen, Institut für Physikalische Chemie der Universität

Auf eine vollständige Literaturangabe wurde verzichtet. Neben einigen speziellen Arbeiten wurden daher hauptsächlich zusammenfassende Abhandlungen zitiert. In diesen finden sich umfangreiche Literaturhinweise.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 10, S. 184—212 (1957)

Über den zeitlichen Verlauf der Chemisorption von Wasserdampf und Kohlendioxyd an aufgedampften, durchsichtigen Nickelfilmen

Von

R. Suhrmann und G. Wedler

Mit 14 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 24. 8. 56)

Herrn Professor Hermann Braune zum 70. Geburtstag gewidmet

Zusammenfassung

Der Vergleich der Versuchsergebnisse mit der Theorie über die Kinetik der Chemisorption hat folgendes gezeigt:

Die eigentliche Chemisorption der H_2O- und CO_2-Molekeln an aufgedampften Nickelfilmen ist mit einem merklichen Zeitbedarf verknüpft, der dadurch zustande kommt, daß ein wesentlicher Bruchteil der insgesamt adsorbierten Molekeln zuerst ohne elektronische Wechselwirkung an inaktiven Stellen der Nickeloberfläche haftet und von dort aus aktivere Stellen aufsucht.

Die Oberfläche aufgedampfter Nickelfilme muß als energetisch inhomogen aufgefaßt werden. Es liegen Zentren verschiedener Elektronenaffinität vor, die — je nach der Art des adsorbierten Stoffes — eine schwächere oder stärkere Adsorption ermöglichen. Nur die letztere wird mit der Methode der Widerstandsmessung dünner Filme erfaßt.

Anfänglich verläuft der Übergang von der Adsorption zur Chemisorption bei niederen Drucken nach der 2. oder 3. Ordnung, je nachdem, ob eine Chemisorption über *ein* Atom oder *zwei* Atome der Molekeln erfolgt. Infolge sterischer Hinderung ist eine Chemisorption über zwei Atome stets gegenüber einer über ein Atom benachteiligt. Daher erfolgt die Chemisorption von CO_2 über zwei Atome nur bei 293° K und 10^{-5} Torr; bei höheren Drucken und bei 90° K jedoch über ein Atom. Mit zunehmenden Drucken nimmt die Reaktionsordnung ab, da die Konzentration adsorbierter (noch nicht chemisorbierter) Molekeln so groß ist, daß sie durch die Chemisorption kaum mehr verringert wird.

I. Problemstellung

Bei der Ermittlung der elektronischen Wechselwirkung durch Messung der Änderung des elektrischen Widerstandes durchsichtiger Metallfilme während der Chemisorption von Gasmolekeln beobachtet

man häufig, daß die von der Art der Elektronenverschiebung abhängige Widerstandszu- oder -abnahme nicht momentan erfolgt, sondern mit einem gewissen Zeitbedarf verknüpft ist[1]. Bei ein und demselben System hängt der zeitliche Verlauf der Widerstandsänderung vom Anfangsdruck des zugegebenen Gases und von der Oberflächenbedeckung ab. Aber auch die Stärke der Wechselwirkung spielt eine wesentliche Rolle. So erfolgt z. B. die große Widerstandszunahme bei der Einwirkung von Sauerstoff auf einen Nickelfilm auch bei kleinen Drucken momentan, während die relativ schwache Widerstandsabnahme eines Nickelfilms bei der Adsorption von Wasserdampf mit einem beträchtlichen Zeitbedarf verbunden ist.

Ein Zeitbedarf deutet offenbar an, daß die für die Chemisorption in Betracht kommenden Stellen der Oberfläche erst aufgesucht werden müssen, daß also die Geschwindigkeit der Chemisorption nicht nur von der Konzentration der zu adsorbierenden Molekeln, sondern auch der aktiven Stellen abhängt, sowie von der Beweglichkeit der Molekeln an der Oberfläche, also auch von ihrem Akkomodationskoeffizienten. Aber auch die Lage der Molekel zur Oberfläche kann eine Rolle spielen, wenn mehrere Stellen der Molekel in elektronische Wechselwirkung mit der adsorbierenden Oberfläche treten können.

Da der Zeitbedarf bei der Chemisorption von Wasserdampf- und Kohlendioxydmolekeln an durchsichtigen Nickelfilmen besonders auffällt, haben wir ihn im folgenden genauer untersucht. In beiden Fällen tritt eine Widerstandsabnahme ein, die wahrscheinlich auf das Vorhandensein von Elektronen zurückzuführen ist, die nicht unmittelbar an der Bindung der Atome innerhalb der Molekel beteiligt sind.

II. Versuchsanordnung

a) Vakuumapparatur

Die Untersuchungen sollten bei den Zugabedrucken von 10^{-5}, 10^{-3} und 10^{-1} Torr durchgeführt werden. Deshalb mußte zunächst durch ein Temperaturbad ein bestimmter Dampfdruck eingestellt werden. Die niedrigen Drucke wurden durch Abfüllen auf bekannte Volumina erhalten. Es mußte ferner möglich sein, den Meßteil der Vakuum-

[1] Vergleiche z. B. die zusammenfassende Darstellung von R. Suhrmann in Bd. VII der Advances in Catalysis, New York 1955, sowie Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. im Druck.

apparatur von den vorgeschalteten Kühlfallen abtrennen zu können, um eine Kondensation in den letzteren zu verhindern.

In Abb. 1 bedeuten MA die Meßapparatur mit dem Untersuchungsgefäß Z, PA die präparative Apparatur für die Reinigung der Substanzen und die Einstellung der Drucke. Bei den Wasserdampfversuchen enthält die präparative Apparatur den Teil A und den Teil B nicht, während bei den Kohlendioxydversuchen Teil B vorhanden ist und A fehlt.

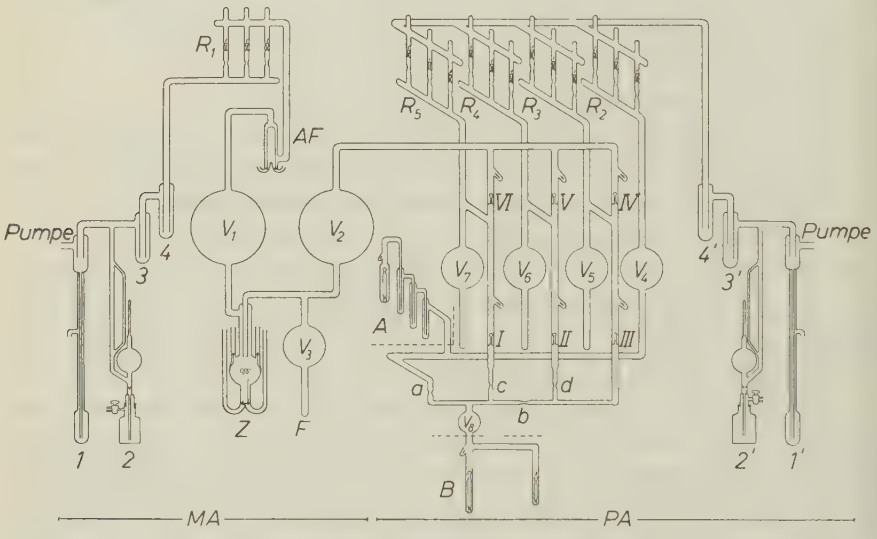


Abb. 1. Vakuumapparatur

Als Verschlüsse dienen die Rechen R mit magnetisch zu betätigenden Zertrümmerungsventilen[2]. Das Verschließen erfolgt durch Abschmelzen. Jeder Rechen enthält 12 Ventile, von denen in Abb. 1 nur drei wiedergegeben sind. Ist je eins der Ventile von R_2 bis R_5 geöffnet, so kann PA evakuiert werden. Nach dem Verschließen von R_3 bis R_5 werden die 3 Fallen in A auf 90° K gekühlt und die Ampulle mit Wasser in A aufgeschlagen. Unter ständigem Pumpen destilliert das Wasser in die erste Falle. Sobald nach der Abgabe und dem Abpumpen gelöster Gase wieder Klebvakuum erreicht ist, wird diese aufgetaut, so daß das Wasser in die mittlere destilliert. Bei der dritten Destillation kann ein Gasdruck nicht mehr gemessen werden. R_2 wird nun geschlossen und die rechte Kühlfalle von A in ein Bad von 11,6°C gebracht, so daß sich ein Druck von 10 Torr einstellt; nach einer Stunde wird bei a abgeschmolzen.

Durch Aufschlagen des Ventils I wird das Volumen verzehnfacht, d. h. in V_7, V_8 und den Verbindungsrohren herrscht ein Druck von 1 Torr. Die Ab-

[2] Die Eisenkerne sind in Glas eingeschmolzen.

schmelzstellen *b* und *c* werden abgeschmolzen. Durch Zertrümmern von *II* wird das Volumen zwischen *II*, *b* und *III* verhundertfacht, der Druck beträgt 10^{-2} Torr. Nach dem Zuschmelzen von *d* wird *III* geöffnet. In V_5 beträgt der Druck 10^{-4} Torr, wenn keine Adsorption an der Glaswandung erfolgt. Durch Einkühlen (90° K) der Kühlfinger unter V_5, V_6 und V_7 wird das gasförmige und größtenteils das vorübergehend an der Glaswandung adsorbierte Wasser kondensiert. Nach dem Öffnen von R_3 können die beim Zuschmelzen abgegebenen Gase abgepumpt werden. Das Abpumpen kann wiederholt werden, wenn nach dem Schließen von R_3, Auftauen und Wiedereinkühlen bei V_5 eingefrorene Gase abgegeben sein sollten. In gleicher Weise wird das in V_6 und V_7 befindliche Wasser von Gasen befreit.

In der Meßapparatur sind zwischen Kühlfalle 4 und Kolben V_1 ein Rechen R_1 mit 12 Zertrümmerungsventilen und eine Adsorptionsfalle *AF* eingesetzt, die stets gleiche Temperatur wie die Meßzelle besitzt. Nach dem Evakuieren wird in *AF*, dann in *Z* ein Nickelfilm bei 90° K aufgedampft und bei 120°C getempert. Vor dem Zugeben des Wasserdampfes bzw. des Kohlendioxyds aus der präparativen Apparatur wird R_1 geschlossen. In *AF* werden die beim Abschmelzen von R_1 abgegebenen Gase adsorbiert, so daß keine Vorbelegung des Nickelfilms in *Z* erfolgen kann.

Die Kolben V_1 und V_2 von je 4600 cm³ und V_3 von 1500 cm³ sind notwendig, um die Volumina V_5 bis V_7 oder die in ihnen enthaltenen Drucke nicht zu klein wählen zu müssen. Die Volumina sind so gewählt, daß die Gase sich beim Eintreten in die Meßapparatur auf das zehnfache Volumen ausdehnen, der Druck also um eine Zehnerpotenz niedriger liegt als in V_5, V_6 und V_7. Daher erhält man durch Öffnen von *IV* in der Meßapparatur einen Anfangsdruck von10^{-5} Torr Wasserdampf oder Kohlendioxyd. Beim anschließenden Öffnen von *V* und *VI* einen Anfangsdruck von 10^{-3} bzw. 10^{-1} Torr. Durch Einkühlen (90° K) des Kühlfingers *F* unter V_3 können H_2O- oder CO_2-Molekeln von der Oberfläche des Nickelfilms desorbiert werden, wenn dieser sich auf Zimmertemperatur befindet.

Bei den Versuchen mit Kohlendioxyd befindet sich das Gas in der linken Ampulle von Teil *B*. Nach dem Schließen von R_2 bis R_5 und *a* wird die rechte, Kalium enthaltende Ampulle aufgeschlagen und das Rohr mit einem Kaliumfilm bedampft. Nach dem Öffnen der Kohlendioxydampulle bleibt das Gas über Nacht über dem Kaliumfilm stehen und wird dann, wie oben geschildert, abgefüllt. Sämtliche Kühlfallen sind dabei mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

Das Gasvolumen der Meßapparatur betrug bei 10^{-5} Torr 13340 cm³, bei 10^{-3} Torr 14820 cm³, bei 10^{-1} Torr 16460 cm³.

b) Darstellung der Gase

Die Vorbereitung der in die Teile *A* bzw. *B* eingebrachten Wasserdampf- bzw. Kohlendioxyd-Ampullen ging in folgender Weise vor sich. Destilliertes und ausgekochtes Wasser wird in eine evakuierte Ampulle gesaugt, die an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen und anschließend abgeschmolzen wird. Das Kohlendioxyd wird aus Magnesiumkarbonat an der Hochvakuumapparatur hergestellt.

Unter ständigem Pumpen wird die Substanz auf 380° bis 410°C erhitzt. Kohlendioxyd und Wasser kondensieren in drei aufeinander folgenden Kühlfallen (90°K). Nach Abstellen der Heizung wird die erste Falle auf −70°C erwärmt und Kohlendioxyd in die zweite überdestilliert. In gleicher Weise verfährt man bei der zweiten und dritten Falle und füllt schließlich auf Ampullen bei 6 Torr ab. Das Gas ist noch nicht ganz wasserfrei, da der Wasserdampfdruck bei −70°C etwa $7 \cdot 10^{-3}$ Torr beträgt. Deshalb ist die oben beschriebene Behandlung mit einem Kaliumfilm erforderlich. Hierbei entstehender Wasserstoff wird nach der Verteilung auf die Kolben V_5, V_6 und V_7 abgepumpt, nachdem deren Kühlfinger auf 77° K abgekühlt wurden. Der CO_2-Druck beträgt bei dieser Temperatur nur etwa 10^{-8} Torr, so daß Verluste an CO_2 hierbei nicht auftreten.

c) Versuchszelle

Die verwendete Meßzelle Z (Abb. 2) besteht aus einer Kugel von 7,5 cm Durchmesser aus Duranglas mit einem oben angesetzten Dewar-Teil. Das innere Zuführungsrohr E_1 steht mit der präparativen Apparatur, das äußere E_2 mit dem Pumpenteil der Meßapparatur in Verbindung. Als Kontakte für den von der Nickelwendel Ni aus aufzudampfenden Film dienen angeschmolzene Platinfolien, die über Platindrähte mit den Wolfram-Einschmelzungen W verbunden sind. Die Nickelwendel Ni ist an vakuumgeschmolzenen Nickeldrähten befestigt. Der Glasschirm S_1 steckt auf einem dieser Drähte, hat also, ebenso wie die Nickelwendel und ihre Zuführungen, etwa die Temperatur des Bades, in dem sich die Zelle befindet. Der schraffierte Innenraum des Dewarteils wird mit Paraffinöl gefüllt, das mittels der Heizwicklung H auf Raumtemperatur gebracht werden kann, so daß sich die durch E_1 eintretenden Gase bei gekühlter Zelle nicht in E_1 kondensieren. Der mit dem geheizten Zellenteil verbundene Glasschirm S_2 hindert die einströmenden Gase, sich auf dem kalten Schirm S_1 niederzuschlagen.

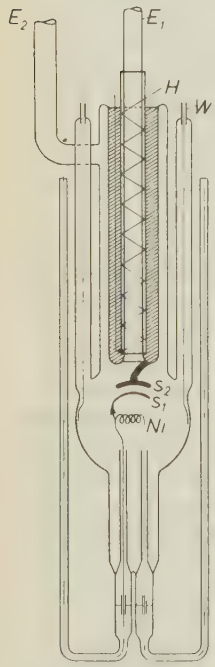


Abb. 2. Versuchsgefäß

Der zu verdampfende Nickeldraht hat dieselbe Beschaffenheit wie der bei früheren Versuchen verwendete[3]. Die durchschnittliche Nickelmenge eines Films betrug 1,39 mg, der Widerstands-Temperaturkoeffizient 0,00154 $Grad^{-1}$, die Aufdampfzeit 10 Minuten, die Schichtdicke 84 Å. Der untere Grenzwert für die Zahl der Oberflächen-Nickelatome pro cm^2 beträgt $1{,}36 \cdot 10^{15}$, für die gesamte Filmoberfläche $2{,}12 \cdot 10^{17}$, falls man die von Sachtler, Dorgelo und van d. Knaap[4] ermittelte Beschaffenheit der Oberfläche zugrunde legt.

Die Messung des Filmwiderstandes erfolgte mit einer Präzisions-Drehschalter-Meßbrücke der Firma Siemens und

[3] R. Suhrmann und K. Schulz, Z. physik Chem. Neue Folge 1 (1954) 69.
[4] W. M. H. Sachtler, G. Dorgelo und W. van d. Knaap, J. Chim. physique 51 (1954) 491.

einem Spiegelgalvanometer mit $1{,}02 \cdot 10^{-9} A$ pro Skt. Empfindlichkeit. Die Stromzuleitungen sind durch Stahlpanzerrohr abgeschirmt. Ein Schutzwiderstand von 1000 Ω läßt nur Ströme bis zu 10^{-4} Amp. auftreten. Um Widerstandsänderungen der Schicht durch Temperaturänderungen berücksichtigen zu können, befindet sich neben der Zelle ein Widerstandsthermometer in Dreipunktschaltung.

d) Ausführung der Messungen

Die Messungen konnten nur durchgeführt werden, wenn die unter tagelangem Pumpen ausgeheizte und danach abgesperrte Apparatur über Nacht Klebvakuum hielt. Die Nickeldrähte in AF und Z (Abb. 1) wurden bei heller Rotglut so lange elektrisch geheizt, bis sie keine Gase mehr abgaben. Vor der Messung mit einer neuen Substanz wurde die Apparatur mehrmals mit dieser durchgespült. Vor den Wasserversuchen z. B. wurde einen Tag lang mit der Wasserstrahlpumpe feuchte Luft hindurchgesaugt.

Während der Messungen laufen nebeneinander her:

Herstellung und Temperung des Films	Destillation und Abfüllung von H_2O oder CO_2
	Vorbereitung des 10^{-5} Druckes
Messung bei 10^{-5} Torr	Vorbereitung des 10^{-3} Druckes
Messung bei 10^{-3} Torr	Vorbereitung des 10^{-1} Druckes
Messung bei 10^{-1} Torr	

Hierdurch erfolgt die Reinigung und Druckeinstellung der Substanzen unmittelbar vor ihrer Einwirkung, und die Schicht wird nicht unnötig lange beansprucht.

Der Nickelfilm wird bei 90 °K aufgedampft, bei 120 °C eine Stunde lang getempert und anschließend in ein Temperaturbad gebracht. Wenn der Schichtwiderstand konstant ist oder einen konstanten Gang zeigt, wird der niedrigste in PA vorbereitete Druck durch Öffnen von IV zur Einwirkung gebracht. Die Einwirkung wird bis zur Konstanz von Schichtwiderstand oder Gang verfolgt. Darauf wird durch Einkühlen (90 °K) des Kühlfingers F unter V_3 gasförmiges Wasser oder Kohlendioxyd abgesaugt und teilweise desorbiert. Vor der Einwirkung des nächst höheren Druckes wird F wieder auf Raumtemperatur erwärmt. Am Ende des Versuches wird R_1 geöffnet und geprüft, ob das Vakuum bei gekühltem F einwandfrei ist.

III. Versuchsergebnisse

a) Adsorption von Wasserdampf bei 90 °K

Abb. 3[5] zeigt die Widerstandsabnahme eines auf 90 °K gekühlten Nickelfilms bei Adsorption von H_2O-Molekeln. Bereits bei einem Druck des Wasserdampfes von 10^{-5} Torr nimmt der Widerstand um 8,7 Promille ab. Die Einwirkung von 10^{-3} und 10^{-1} Torr bringt nur zusätzliche

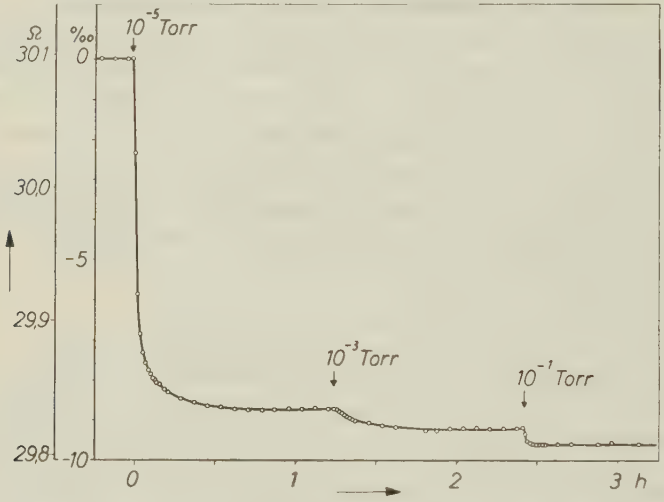


Abb. 3. Widerstandsabnahme eines durchsichtigen Nickelfilms von 90 °K bei Einwirkung von Wasserdampf niedrigen Druckes und Raumtemperatur

Abnahmen von je 0,5 Promille, insgesamt also 9,7 Promille. Bei einem zweiten Versuch mit einem neuen Film beträgt die Abnahme für 10^{-5} Torr 6,3 Promille und für 10^{-3} und 10^{-1} Torr zusätzlich 0,5 bzw. 0,3 Promille, also insgesamt 7,1 Promille.

Wegen des unmeßbar kleinen Dampfdruckes des Wassers bei 90 °K ist der Druck der H_2O-Molekeln über dem Film ebenfalls verschwindend klein und alle Wassermolekeln in der Umgebung des Films werden adsorbiert. Der Sog nach der Filmoberfläche ist daher sehr stark, so daß die Anzahl der an der Glaswandung der Meßapparatur (die Raumtemperatur hat) adsorbierten H_2O-Molekeln nur gering ist und praktisch alle in die Meßapparatur gelangenden H_2O Molekeln am *Nickelfilm* adsorbiert werden.

[5] In dieser und den folgenden Abbildungen sind die eingetragenen Punkte stets Meßpunkte.

Wenn nun die Widerstandsabnahme schon bei 10^{-5} Torr fast den Endwert erreicht hat, so kann die Zahl der Zentren, welche für eine mit einer Elektronenverschiebung verbundene Chemisorption in Betracht kommen, nicht viel größer sein als die Zahl der bei diesem Druck adsorbierten Molekeln, die gleich der Zahl der zugegebenen von $4{,}4 \cdot 10^{15}$ ist. Da die Zahl der Oberflächen-Nickelatome mindestens $2{,}12 \cdot 10^{17}$ beträgt, treten also höchstens 2% in elektronische Wechselwirkung mit adsorbierten H_2O-Molekeln.

b) Adsorption von Wasserdampf bei 293°K

Besitzt der Nickelfilm Raumtemperatur, so ist der Sog der H_2O-Molekeln nach seiner Oberfläche schwächer als bei tiefer Temperatur, weil die Molekeln weniger fest haften. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein zwischen den am Film und der *Glaswandung* der Meßapparatur adsorbierten und den im Gasraum befindlichen H_2O-Molekeln. Bei *tiefer Temperatur* des Nickelfilms und Raumtemperatur der Glaswandung und des Gases liegt dieses Gleichgewicht ganz auf der Seite der am *Film* adsorbierten H_2O-Molekeln. Bei *Raumtemperatur* des Films hingegen wird auch eine beträchtliche Zahl von Molekeln an der Glaswandung adsorbiert, so daß die Widerstandsabnahme bei kleinen Drucken (10^{-5} Torr) nur 1,6 Promille beträgt.

Kühlt man den Kühlfinger F (Abb. 1) auf 90°K (K_1 in Abb. 4), so werden nicht nur die im Gasraum befindlichen und an der Glaswandung adsorbierten H_2O-Molekeln in F ausgefroren bzw. desorbiert, sondern auch ein wesentlicher Teil der am Nickelfilm adsorbierten; die vorangegangene Widerstandsabnahme des Films wird daher bis auf ein Drittel wieder rückgängig gemacht, denn lediglich die bei Raumtemperatur irreversibel am Nickelfilm haftenden H_2O-Molekeln bleiben adsorbiert. Erwärmt man F wieder auf Raumtemperatur (W_1 in Abb. 4), so wird der vorherige Gleichgewichtszustand wieder hergestellt und der Widerstand sinkt wieder auf den Wert nach Einwirkung von 10^{-5} Torr.

Bei 10^{-3} Torr ist die Einwirkung schon stärker als bei 10^{-5} Torr, denn die zusätzliche Widerstandsabnahme beträgt 2,3 Promille; und bei 10^{-1} Torr ist die Zahl der H_2O-Molekeln im Gasraum so groß, daß alle bei diesem Druck aktiven Zentren der Nickeloberfläche besetzt werden können. Daher erfolgt die stärkste zusätzliche Widerstandsabnahme von 9,7 Promille bei 10^{-1} Torr. Die gesamte Widerstandsabnahme beträgt nun 13,6 Promille.

Auch hier werden durch Erwärmen von F auf Raumtemperatur (W_2) die nach K_2 vom Film desorbierten H_2O-Molekeln wieder adsorbiert, denn der an W_2 anschließende Kurvenast bildet die Fortsetzung des vor K_2 gemessenen.

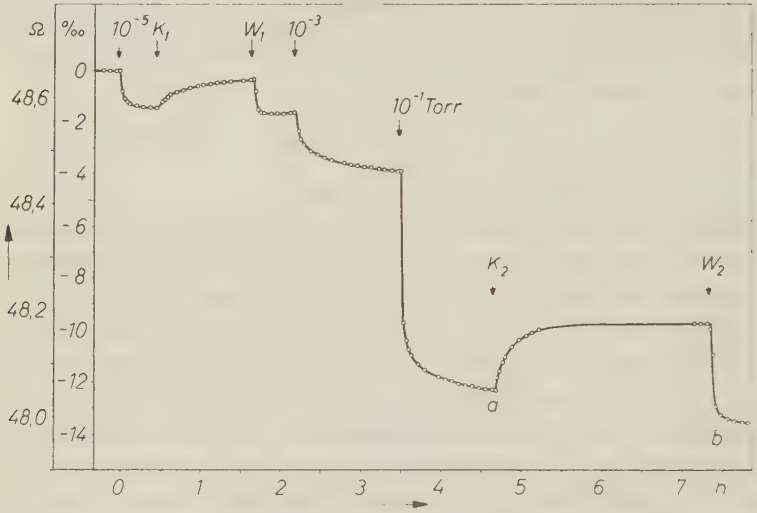


Abb. 4. Widerstandsänderung eines durchsichtigen Nickelfilms von 293 °K bei Einwirkung von Wasserdampf niedrigen Druckes und Raumtemperatur

Bei genauer Betrachtung der Abb. 4 erkennt man, daß die Chemisorption von 10^{-1} Torr Wasserdampf bei 293 °K in anderer Weise erfolgt als bei den kleineren Drucken. Dem Verhalten anderer Gase entsprechend müßte der Endwert des Widerstandes bei dem höheren Druck schneller als bei den niedrigeren Drucken erreicht werden. Noch auffälliger ist, daß nach dem Einkühlen von F auf 90 °K (K_2) der Widerstand nur um 2,5 Promille wieder zunimmt; d. h. bei 10^{-1} Torr ist die irreversible elektronische Wechselwirkung stärker als bei niedrigeren Drucken.

Möglicherweise kann diese Erscheinung auf eine gegenseitige Beeinflussung der Wasserdipole in der adsorbierten Schicht zurückgeführt werden, wodurch deren Elektronenaffinität so herabgesetzt würde, daß weitere Zentren in der Nickeloberfläche zur Chemisorption beitragen können. Eine ungewöhnlich starke Assoziation von Wasser in adsorbierten Schichten stellte Gomer[6] fest.

[6] R. Gomer, Advances in Catalysis VII, S. 129, New York 1955.

In Abb. 4a ist ein weiterer Versuch dargestellt, aus dem die Reproduzierbarkeit des Verhaltens der Nickelfilme bei H_2O-Adsorption zu ersehen ist. Auch hier erfolgt die größte Widerstandsabnahme bei 10^{-1} Torr. Dieser Film ist weniger aktiv als der vorangehende, denn die gesamte Widerstandsabnahme beträgt 8,7 Promille. Sein Verhalten ist im übrigen das gleiche wie bei dem zuerst geschilderten Versuch.

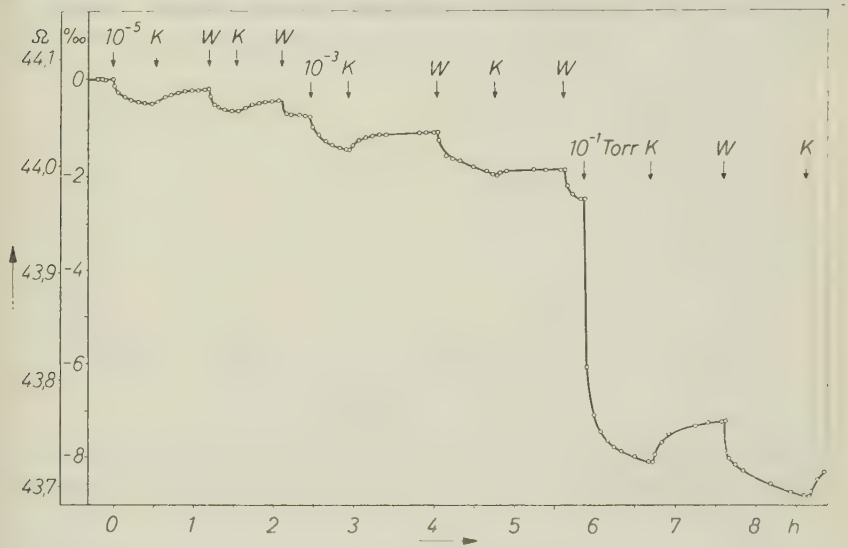


Abb. 4a. Reproduktion des Versuches in Abb. 4 an einem neu aufgedampften Film

Ein Zerfall des Wassers am Nickelfilm trat auch bei 293 °K nicht ein, denn auch nach 24 Stunden Einwirkung konnte ein Gasdruck bei eingekühltem Kühlfinger in der Apparatur nach Öffnen von R_1 (Abb. 1) nicht festgestellt werden.

c) Adsorption von Kohlendioxyd bei 90 °K

Da die CO_2-Molekel in ähnlicher Weise wie die H_2O-Molekel einsame Elektronenpaare an den O-Atomen besitzt, ist auch bei ihrer Adsorption an einem Nickelfilm ein Elektronenübergang zur Metalloberfläche zu erwarten. In der Tat nimmt der Widerstand eines auf 90 °K gekühlten Nickelfilms bereits bei Einwirkung von $0{,}66 \cdot 10^{-5}$ Torr um 7,2 Promille ab (Abb. 5). Wirken $0{,}77 \cdot 10^{-3}$ Torr auf den gleichen Film ein, so ist keine Widerstandsabnahme mehr festzustellen, sondern

im Gegenteil ein geringer Anstieg von 0,3 Promille, so daß bei 10^{-3} Torr schließlich eine gesamte Widerstandsabnahme von 6,9 Promille erhalten wurde.

Bei einem weiteren Versuch mit einem neuen Film betrug die gesamte Widerstandsabnahme bei 10^{-3} Torr ebenfalls 6,9 Promille. Bei Einwirkung von 10^{-1} Torr trat auch hier wieder eine Widerstandszunahme von 0,3 Promille auf.

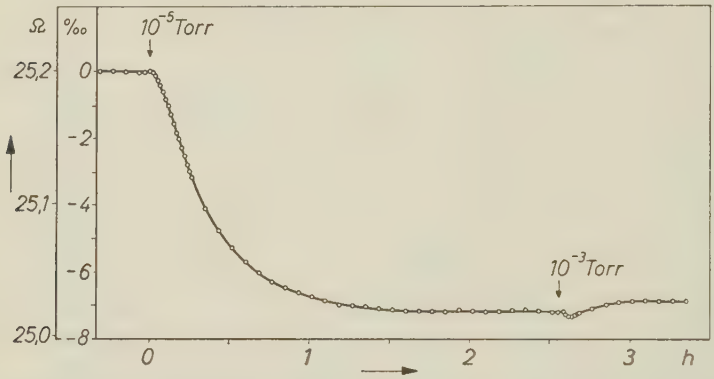


Abb. 5. Widerstandsänderung eines durchsichtigen Nickelfilms von 90° K bei Einwirkung von Kohlendioxyd niedrigen Druckes und Raumtemperatur

Man kann die bei zunehmender Besetzung erhaltene schwache Widerstands*zunahme* durch eine Elektronenverschiebung vom Metall zur Molekel deuten, entsprechend der von Eischens[7] auf Grund von Ultrarot-Untersuchungen angenommenen Art der Adsorption des Kohlendioxyds bei höheren Einwirkungsdrucken, bei welcher das *C*-Atom kovalent an der Oberfläche des Nickelfilms gebunden ist.

Bemerkenswert ist, daß die mit einem Elektronenübergang zum Metall verbundene Adsorption der CO_2-Molekeln – ähnlich wie bei der Adsorption von H_2O-Molekeln – bereits bei $0{,}66 \cdot 10^{-5}$ Torr einen Endwert erreicht. Hieraus ergibt sich als oberer Grenzwert für die Zahl der in dieser Weise chemisorbierenden Zentren nur 1 Prozent der Oberflächenatome des Nickelfilms.

Ein Zerfall von CO_2-Molekeln am Nickelfilm mit nachfolgender Desorption der Zerfallsprodukte tritt nicht ein, denn auch nach einem Anfangsdruck des Kohlendioxyds von 10^{-1} Torr wurde nach dem Ein-

[7] R. P. Eischens, Vortrag auf der Bunsentagung 1956.

kühlen von F und Öffnen von R_1 (Abb. 1) Klebvakuum festgestellt; ganz abgesehen davon, daß die Zerfallsprodukte – *O*-Atome oder *CO*-Molekeln – eine starke Widerstands*erhöhung* hervorrufen würden.

d) Adsorption von Kohlendioxyd bei 293° K

Auch bei Raumtemperatur erfolgt der stärkste Widerstandsabfall bereits bei $0{,}6 \cdot 10^{-5}$ Torr Anfangsdruck des Kohlendioxyds (Abb. 6). Die Widerstandsabnahme, die sich über mehrere Stunden

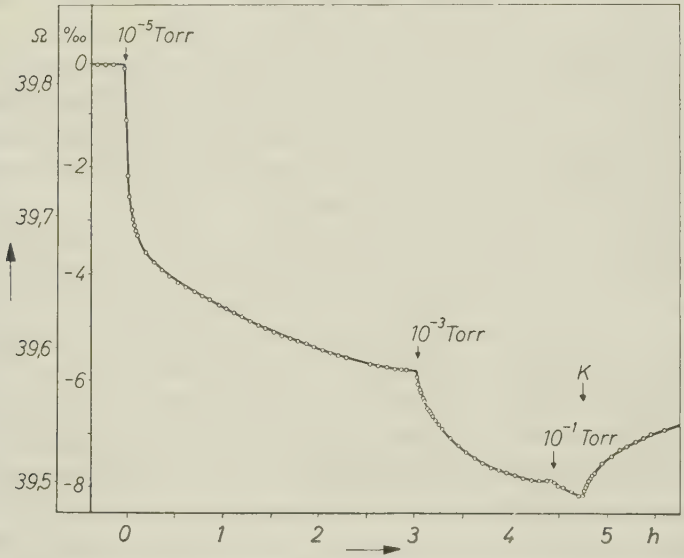


Abb. 6. Widerstandsänderung eines durchsichtigen Nickelfilms von 293° K bei Einwirkung von Kohlendioxyd niedrigen Druckes und Raumtemperatur

erstreckt, wird durch die Zugabe von 10^{-3} Torr lediglich beschleunigt. Bei Zugabe von 10^{-1} Torr erfolgt die Abnahme langsamer als bei der Zugabe von 10^{-3} Torr. Wie bei 90° K ergibt sich somit nur eine kleine Anzahl von aktiven Zentren für die mit einem Elektronenübergang zum Metall verknüpfte Chemisorption. Der im Vergleich zu den entsprechenden Versuchen mit Wasserdampf starke Widerstandsabfall bei der Zugabe von 10^{-5} Torr Kohlendioxyd deutet darauf hin, daß dieses Gas von der Glaswandung bedeutend schwächer adsorbiert wird als Wasserdampf. Die Folge davon ist, daß schon bei 10^{-5} Torr CO_2-Druck der größte Teil des Gases auf die Schicht gelangt, was bei einem entsprechenden Wasserdampfdruck nicht der Fall ist.

Die Chemisorption ist – wie bei der Adsorption von H_2O-Molekeln – teilweise reversibel, denn ein Einkühlen von F (Abb. 1) läßt den Widerstand wieder merklich anwachsen.

Ein Zerfall des Kohlendioxyds an der Nickeloberfläche ist auch bei Raumtemperatur des Films nicht zu beobachten. Eine Dissoziation in C- und zwei O-Atome, wie sie von Kwan und Fujita[8] bei 150 bis 200 °C an reduziertem Nickel angenommen wird, ist in unserem Fall völlig ausgeschlossen, denn sie wäre mit einer starken Zunahme des Widerstandes verknüpft.

e) Vergleich des Verhaltens von Wasserdampf und Kohlendioxyd

Bei beiden Gasen erfolgt die Widerstandsabnahme nicht momentan, sondern mit einem beträchtlichen Zeitbedarf. Bei tiefer Temperatur ist der Zeitbedarf geringer als bei Raumtemperatur. Für Kohlendioxyd ist er wesentlich größer als für Wasserdampf.

Da sich in Abb. 4 die Widerstandsabnahme bei 293 ° K infolge der Einwirkung von 10^{-1} Torr Wasserdampf nach der Unterbrechung durch Einkühlen und Wiedererwärmen des Kühlfingers F (Abb. 1) monoton fortsetzt ($a \rightarrow b$), kann sie nicht beruhen auf zusätzlicher Adsorption von H_2O-Molekeln innerhalb mehrerer Stunden, sondern lediglich auf einer Umgruppierung der bereits adsorbierten Molekeln. Das gleiche ist bei dem mehrere Stunden andauernden Widerstandsabfall bei CO_2-Adsorption anzunehmen. Bei tiefer Temperatur ist die Umgruppierung der Molekeln erschwert; deshalb ist sie nach relativ kurzer Zeit beendet.

Der stärkere Zeitbedarf der CO_2-Molekeln für die Umgruppierung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß diese nicht nur an *einem* O-Atom chemisorbiert werden können wie die H_2O-Molekeln, sondern an *beiden* O-Atomen.

Von diesen Gesichtspunkten aus läßt sich eine Theorie über die Kinetik dieser Vorgänge aufstellen. Aus der ermittelten Reaktionsordnung vermag man Schlüsse zu ziehen auf die Art der Bindung Nickeloberfläche-Molekel.

IV. Theorie der Chemisorptions-Kinetik

Man kann sich den Chemisorptionsvorgang folgendermaßen vorstellen:

Zunächst stehen die aufgedampfte Schicht und die Glaswandung der Apparatur unter Hochvakuum. Nach dem Einlassen des Gases

[8] T. Kwan und Y. Fujita, Bull. chem. Soc. Japan 24 (1951) 46.

vergehen (besonders bei 10^{-5} Torr) einige Minuten bis zur endgültigen Druckeinstellung, die als ein Gleichgewichtszustand zwischen den Systemen Katalysator + adsorbiertes Gas, Gasphase, Glasoberfläche + adsorbiertes Gas aufzufassen ist. Das über der Schicht befindliche Gas wird von dieser bis zum Gleichgewichtszustand adsorbiert. Die Adsorption erfolgt dabei statistisch über die Oberfläche verteilt. Da die letztere Zentren verschiedener Aktivität enthält, wie schon aus dem Vorhandensein von Kristallflächen verschiedenen Austrittspotentials hervorgeht, erfolgt auf der Oberfläche eine Verteilung der adsorbierten Molekeln nach Zentren, die für die gegebene Adsorption energetisch besonders günstig sind. Durch diese Oberflächenwanderung wird die Zahl der insgesamt adsorbierten Molekeln nicht beeinflußt. Den Widerstand des Filmes beeinflussen nur an „aktiven Zentren" *chemisorbierte* Molekeln, während die an anderen Stellen der Oberfläche *adsorbierten* Molekeln keinen merklichen Einfluß ausüben.

A. Chemisorption über ein Atom

Die Geschwindigkeit $\frac{dn^*}{dt}$ der so gemessenen Chemisorption ist unter der Annahme, daß *eine* Gasmolekel an *einem* aktiven Zentrum chemisorbiert wird, proportional der für den betreffenden Vorgang noch verfügbaren Zahl z an aktiven Zentren und der für diesen Vorgang noch verfügbaren Zahl n an adsorbierten, aber noch nicht chemisorbierten Molekeln:

$$\frac{dn^*}{dt} = k_1' \cdot z \cdot n. \tag{1}$$

n ist die Differenz aus der Zahl N der insgesamt adsorbierten Molekeln und der Zahl n^* der chemisorbierten Molekeln:

$$n = N - n^*. \tag{2}$$

Da während der Einwirkung jedes zugegebenen Druckes nur kleine Druckänderungen vor sich gehen, ist N proportional dem Druck p über der Schicht:

$$N = c \cdot p. \tag{3}$$

Für die Druckeinstellung bis zum Enddruck p_∞ gilt

$$\frac{dp}{dt} = k_2 (p_\infty - p), \tag{4}$$

woraus sich nach Integration

$$p = p_\infty (1 - e^{-k_2 t}) \tag{5}$$

ergibt.

Durch Einsetzen von (5) und (3) in (2) erhält man mit

$$c \cdot p_\infty = N_\infty$$

$$n = N_\infty (1 - e^{-k_2 t}) - n^*. \tag{6}$$

z ergibt sich aus folgender Überlegung:

Wie oben gezeigt wurde, hat die Widerstandsänderung schon bei 10^{-5} Torr fast den Maximalwert erreicht. Daraus wurde geschlossen, daß die Zahl der aktiven Zentren sehr gering ist. Es ist also anzunehmen, daß der Endwert der Chemisorption dann erreicht ist, wenn alle Zentren besetzt sind. Unter dieser Annahme ist die Gesamtzahl der aktiven Zentren gleich der Zahl n^*_∞ der am Ende chemisorbierten Molekeln. Daher ist

$$z = n^*_\infty - n^*. \tag{7}$$

Die folgenden Überlegungen treffen auch dann zu, wenn die Zahl der aktiven Zentren die Zahl der adsorbierten Molekeln überwiegt, d. h. wenn die Reaktion durch Erschöpfen des Vorrats an adsorbierten Molekeln zum Stillstand kommt. Lediglich die auftretenden Konstanten haben dann eine andere Bedeutung.

Durch Einsetzen von (6) und (7) in (1) erhält man für die Geschwindigkeit der Chemisorption

$$\frac{dn^*}{dt} = k_1' (n^*_\infty - n^*) [N_\infty (1 - e^{-k_2 t}) - n^*]. \tag{8}$$

Zur Vereinfachung dieser Gleichung wird die prozentuale Bedeckung Θ der aktiven Zentren eingeführt: $\Theta \equiv \frac{n^*}{n^*_\infty}$; $k_1 = k_1' \cdot n^*_\infty$; $\alpha \equiv \frac{N_\infty}{n^*_\infty}$. Man erhält dann

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_1 \cdot (1 - \Theta) \cdot [\alpha \cdot (1 - e^{-k_2 t}) - \Theta]. \tag{9}$$

Die Widerstandsänderung ΔR ist proportional der Zahl n^* der chemisorbierten Molekeln, so daß

$$\Theta = \frac{\Delta R}{\Delta R_\infty} \tag{10}$$

die Beziehung zur Widerstandsänderung herstellt. Die in Gl. (9) enthaltenen drei Konstanten haben folgende physikalische Bedeutung:

k_1 ist die mit der Zahl der insgesamt zu chemisorbierenden Molekeln multiplizierte Geschwindigkeitskonstante der Chemisorption.

k_2 ist die Geschwindigkeitskonstante für den Druckausgleich.

α ist das Verhältnis der Zahl N_∞ der insgesamt *adsorbierten* Molekeln zur Zahl n^*_∞ derjenigen, die insgesamt *chemisorbiert* werden können.

Durch Integration der Gl. (9) würde eine vierte Konstante hinzukommen, wodurch ein Vergleich mit dem Experiment sehr erschwert würde. Deshalb sollen im folgenden einige *Spezialfälle* untersucht werden:

1. k_2 ist relativ groß, d. h. die Einstellung des Enddruckes erfolgt rasch.

Der Ausdruck $(1 - e^{-k_2 t})$ nähert sich sehr rasch dem Wert 1. Abgesehen von der allerersten Zeit läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit darstellen durch die Gleichung

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_1 (1 - \Theta)(\alpha - \Theta). \tag{11}$$

Diese Gleichung ist einer *Reaktion zweiter Ordnung* zuzuordnen. Im Fall

a) $\alpha = 1$, d. h. wenn alle adsorbierten Molekeln schließlich chemisorbiert sind, ergibt Gl. (11) unter Berücksichtigung von (10)

$$\frac{1}{\Delta R_\infty - \Delta R} = \frac{k_1}{\Delta R_\infty} \cdot t + \frac{1}{\Delta R_\infty}. \tag{11a}$$

Unter diesen Bedingungen müßte die Auftragung von $\frac{1}{\Delta R_\infty - \Delta R}$ gegen die Zeit t eine Gerade ergeben. Da die Reaktion durch Erschöpfung der aktiven Zentren zum Stillstand kommt, wären in diesem Fall ebensoviele aktive Zentren vorhanden, wie *adsorbierte* Molekeln.

b) $\alpha > 1$. Mit zunehmendem t nähert sich die Reaktion einer Reaktion *1. Ordnung*, da sich die Änderung von Θ im zweiten Klammerausdruck der Gl. (11) prozentual geringer bemerkbar macht als im ersten. Die Integration führt zur Gleichung

$$\ln \frac{1 - \Theta}{\alpha - \Theta} = -k_1 (\alpha - 1) \cdot t - \ln \alpha$$

oder

$$\log \frac{1 - \Delta R/\Delta R_\infty}{\alpha - \Delta R/\Delta R_\infty} = -k_1 (\alpha - 1) \cdot \log e \cdot t - \log \alpha. \tag{11b}$$

Die Auftragung von $\log \frac{1 - \Delta R/\Delta R_\infty}{\alpha - \Delta R/\Delta R_\infty}$ gegen t muß in diesem Falle eine Gerade ergeben. Für die Auswertung ist die Kenntnis von α erforderlich. Diesen Wert kann man aus Gl. (11b) bestimmen, wenn man zwei Meßwerte zugrunde legt, die zu Zeiten erhalten wurden, welche sich wie 1:2 verhalten. Man kommt dabei auf eine quadratische Gleichung für α.

c) Für den Fall, daß $\alpha \gg 1$ ist, spielt die Änderung von Θ im zweiten Klammerausdruck von Gl. (11) keine Rolle mehr, die Gleichung bezieht sich auf eine Reaktion *erster Ordnung* und ergibt nach Integration

$$\ln (1 - \Theta) = - k_1 \cdot \alpha \cdot t$$

oder

$$\log (\Delta R_\infty - \Delta R) = - k_1 \cdot \alpha \cdot \log e \cdot t + \log \Delta R_\infty, \qquad (11c)$$

so daß die Auftragung von $\log (\Delta R_\infty - \Delta R)$ gegen t eine Gerade ergeben muß.

2. k_2 relativ klein; $\alpha \cdot (1 - e^{-k_2 t}) \gg 1$. In diesem Fall macht sich der Zeitbedarf des Druckausgleiches bemerkbar. Im zweiten Klammerausdruck der Gl. (9) wird Θ gegenüber dem ersten Summanden vernachlässigt. Gl. (9) geht über in

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_1 \cdot \alpha \cdot (1 - \Theta)(1 - e^{-k_2 t}). \qquad (12)$$

Die Integration führt zu

$$\ln (1 - \Theta) = - k_1 \cdot \alpha \cdot \left(t + \frac{1}{k_2} e^{-k_2 t}\right) + \frac{k_1 \cdot \alpha}{k_2}$$

oder

$$\log (\Delta R_\infty - \Delta R) = - k_1 \cdot \alpha \cdot \log e \cdot \left(t + \frac{1}{k_2} e^{-k_2 t}\right) + \frac{k_1 \cdot \alpha}{k_2} + \log \Delta R_\infty. \qquad (12a)$$

Die Auftragung von $\log (\Delta R_\infty - \Delta R)$ gegen $\left(t + \frac{1}{k_2} e^{-k_2 t}\right)$ muß bei Zutreffen dieses Spezialfalles eine Gerade ergeben. Dazu ist die Kenntnis der beiden Konstanten $k_1 \cdot \alpha$ und k_2 in Gl. (12a) notwendig, die sich leicht bestimmen lassen; denn bei großem t spielt die e-Funktion keine Rolle, die Neigung der Geraden liefert $k_1 \cdot \alpha$; aus dem Abschnitt auf der Ordinate läßt sich k_2 ermitteln.

B. Chemisorption über zwei Atome

Der Ansatz Gl. (1) gilt für eine Reaktion zweiter Ordnung. Er kann z. B. auf den zeitlichen Verlauf der Chemisorption der H_2O-Molekeln angewendet werden, bei welcher die Chemisorption über nur *ein* Atom, das O-Atom, vor sich geht. Wie wir gesehen hatten, könnte die Chemisorption der CO_2-Molekel aber auch über *zwei* O-Atome erfolgen. In diesem Fall sind für jeden Chemisorptionsakt *zwei aktive Zentren* und eine Gasmolekel erforderlich. Die Chemisorptionsgeschwindigkeit müßte dann proportional sein der Zahl noch verfügbarer Molekeln, der Zahl der aktiven Zentren für die Chemisorption am ersten Sauerstoffatom und der Zahl der aktiven Zentren, an denen sich die zweite Chemisorption abspielt. Diese Zentren müssen von den ersteren einen bestimmten Abstand haben. Näherungsweise wird der Ansatz

$$\frac{d\,\Theta}{dt} = k_1\,(1-\Theta)^3 \qquad (13)$$

diesen Anforderungen gerecht. Die Vereinfachung liegt darin, daß die Anfangskonzentrationen der Partner als gleich angenommen werden. Bei einem Zugabedruck von 10^{-5} Torr wird diese Annahme etwa zutreffen.

Die Integration liefert:

$$\frac{1}{(\Delta R_\infty - \Delta R)^2} = \frac{2\,k_1}{\Delta R_\infty^2}\cdot t + \frac{1}{\Delta R_\infty^2}. \qquad (13a)$$

$1/(\Delta R_\infty - \Delta R)^2$ gegen t aufgetragen, muß in diesem Fall eine Gerade ergeben.

Eine weitere Möglichkeit, etwas über die Reaktionsordnung auszusagen,ist die Bestimmung der Halbwertszeiten. Da die Konzentration des „Ausgangsstoffes" proportional $\Delta R_\infty - \Delta R$ ist, muß also bestimmt werden, in welcher Zeit der Ausdruck $\Delta R_\infty - \Delta R$ um die Hälfte abnimmt. Dieses Verfahren ist aber bei weitem nicht so günstig wie das vorstehend geschilderte.

C. Vergleich mit dem Experiment

a) Wasserdampf bei 90° K

In Abb. 7, die sich auf die Chemisorption von 10^{-5} Torr Wasserdampf bezieht (vgl. Abb. 3), ist als Ordinate aufgetragen: 1a) $1/(\Delta R_\infty - \Delta R)$, entsprechend einer Reaktion zweiter Ordnung mit $\alpha = 1$; 1b) $\log[(1-\Delta R/\Delta R_\infty)/(1{,}10 - \Delta R/\Delta R_\infty)]$, entsprechend einem Über-

gang der Reaktion aus der zweiten Ordnung in die erste mit $\alpha > 1$; 1c) log $(\Delta R_\infty - \Delta R)$, entsprechend einer Reaktion erster Ordnung mit $\alpha \gg 1$.

Man erkennt, daß zu Anfang Gl. (11a) erfüllt ist und nach etwa 10 Minuten Gl. (11c), d. h. daß die Reaktion nach etwa 10 Minuten von der zweiten Ordnung in die erste übergeht. Ermittelt man nun

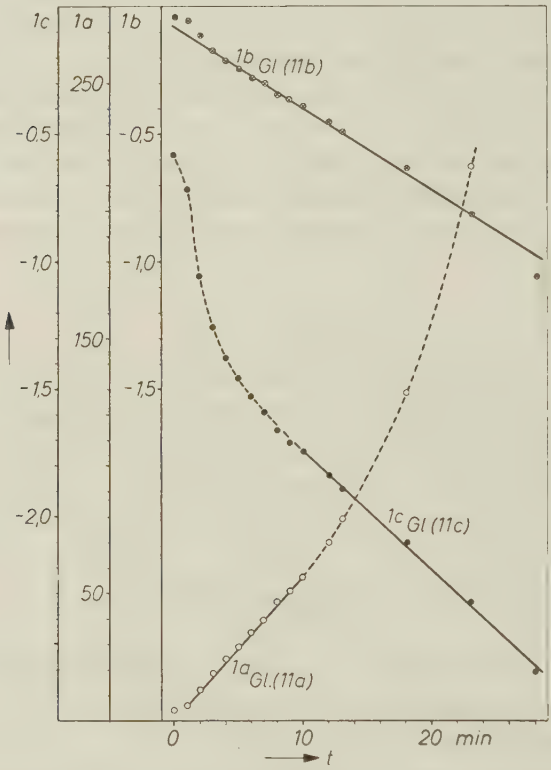


Abb. 7. Bestimmung der Reaktionsordnung bei der Chemisorption von 10^{-5} Torr Wasserdampf an einem Nickelfilm von 90°K (vgl. Abb. 3). Ordinate: 1a) $1/(\Delta R_\infty - \Delta R)$; 1b) log $[(1 - \Delta R/\Delta R_\infty)/(1{,}1 - \Delta R/\Delta R_\infty)]$; 1c) log $(\Delta R_\infty - \Delta R)$

die Konstante α, wie in Abschnitt IV A 1b angegeben, aus den Widerstandsänderungen nach 11,5 und 23 Minuten, so erhält man $\alpha = 1{,}10$. Die hiermit nach Gl. (11b) berechneten Punkte liegen recht gut auf einer Geraden (1b in Abb. 7).

Die Abweichungen der ersten drei Punkte haben ihre Ursache einmal in der Vernachlässigung der e-Funktion aus Gl. (9), zum anderen darin, daß zu Anfang die Widerstandsänderungen sehr rasch verlaufen,

so daß — auch wegen der Trägheit des Galvanometers — der exakte Wert zur exakten Zeit sehr schwierig zu ermitteln ist.

Die Tatsache, daß die Punkte bis zu 23 Minuten auf der Geraden 1b liegen, obwohl die Einwirkung hier schon zu 98,5 % vor sich gegangen ist, zeigt, daß mit Gl. (11b) und $\alpha = 1{,}10$ die Zeitabhängigkeit des Überganges von der Adsorption zur Chemisorption gut dargestellt wird, daß aber die Zahl der insgesamt adsorbierten Molekeln nur um etwa 10 % größer ist als die Zahl der insgesamt chemisorbierten Molekeln.

Die Verhältnisse bei der Einwirkung von 10^{-3} Torr bei demselben Versuch werden in Abb. 8 gezeigt. Es ist klar ersichtlich, daß hier eine Reaktion zweiter Ordnung entsprechend Gl. (11a) nicht in Frage kommt, sondern daß eine Reaktion erster Ordnung entsprechend Gl. (11c) vorliegt. Es sind also die Bedingungen von IV A 1c erfüllt mit $\alpha \gg 1$.

Bei 10^{-1} Torr geht die Einwirkung so schnell vor sich, daß die zeitliche Abhängigkeit der Widerstandsänderung nicht gemessen werden kann.

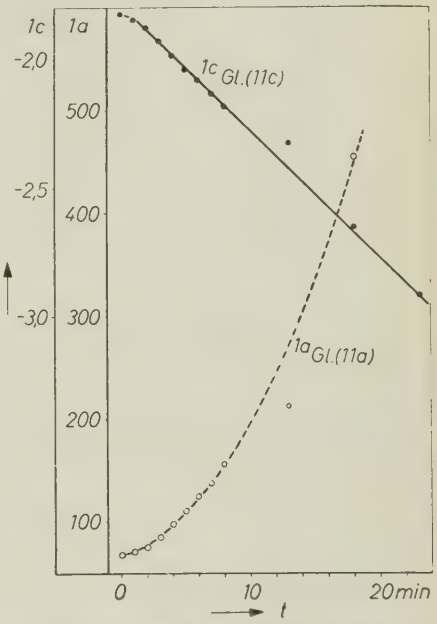


Abb. 8. Bestimmung der Reaktionsordnung bei der Chemisorption von 10^{-3} Torr Wasserdampf an einem Nickelfilm von 90 °K (vgl. Abb. 3). Ordinate: 1a) $1/(\Delta R_\infty - \Delta R)$; 1c) $\log(\Delta R_\infty - \Delta R)$

Die gefundenen Ergebnisse sind einleuchtend: Der Übergang von der Adsorption zur Chemisorption erfolgt bei 10^{-5} Torr nach einer Reaktion zweiter Ordnung; die Zahl der adsorbierten Wassermolekeln übertrifft die der schließlich chemisorbierten um etwa 10 %. Bei 10^{-3} Torr dagegen ist die Zahl der adsorbierten so groß, daß deren Verringerung infolge Chemisorption keine Rolle spielt. Das Ergebnis ist eine Reaktion erster Ordnung.

b) Wasserdampf bei 293 °K

Auch hier (Abb. 9) wird der Übergang von der Adsorption zur Chemisorption bei 10^{-5} Torr zuerst durch Gl. (11a), dann durch

Gl. (11c) wiedergegeben, so daß der gesamte Verlauf durch Gl. (11b) darzustellen ist. Da die Widerstandsänderung nur 0,024 Ω beträgt (vgl. Abb. 4a), ist der rechnerisch aus den Werten nach 7 und 14 Minuten ermittelte Wert $\alpha = 1{,}007$ weniger genau. Zwischen diesen Zeiten änderte sich der Widerstand nur um 3,6/1000 Ω. Der Wert

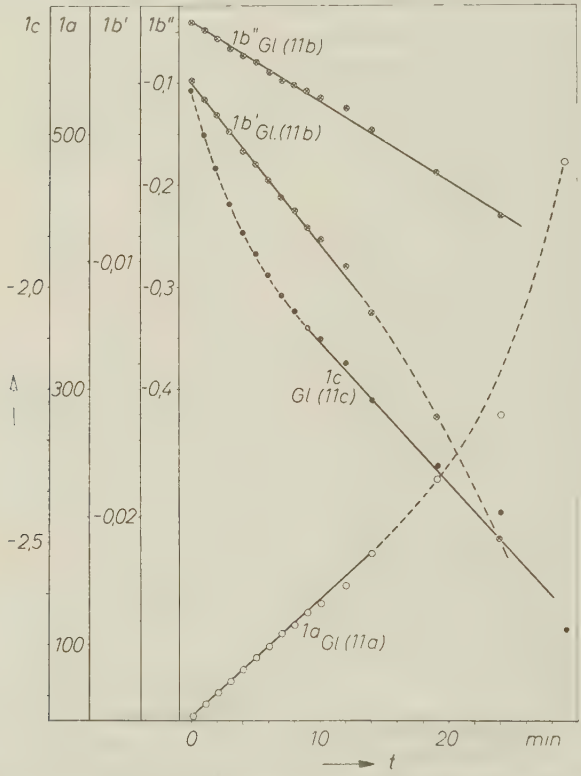


Abb. 9. Bestimmung der Reaktionsordnung bei der Chemisorption von 10^{-5} Torr Wasserdampf an einem Nickelfilm von 293°K (vgl. Abb. 4a). Ordinate: 1a) $1/(\Delta R_\infty - \Delta R)$; 1b') $\log [(1 - \Delta R/\Delta R_\infty)/(1{,}007 - \Delta R/\Delta R_\infty)]$; 1b'') $\log [(1 - \Delta R/\Delta R_\infty)/(1{,}10 - \Delta R/\Delta R_\infty)]$; 1c) $\log (\Delta R_\infty - \Delta R)$

$\alpha = 1{,}10$ liegt, wie aus dem Vergleich der Kurve 1b' ($\alpha = 1{,}007$) und 1b'' ($\alpha = 1{,}10$) zu ersehen ist, besser. Es spielt sich eine Reaktion zweiter Ordnung ab, bei der wegen der großen Adsorptionsfähigkeit des Glases gegenüber Wasserdampf möglicherweise die Zahl der aktiven Zentren die der adsorbierten Molekeln überwiegt, so daß α nicht das Verhältnis N_∞/n^*_∞, sondern das Verhältnis der Zahl der aktiven Zentren zur Zahl der chemisorbierten Molekeln ist: $\alpha = z/n^*_\infty$.

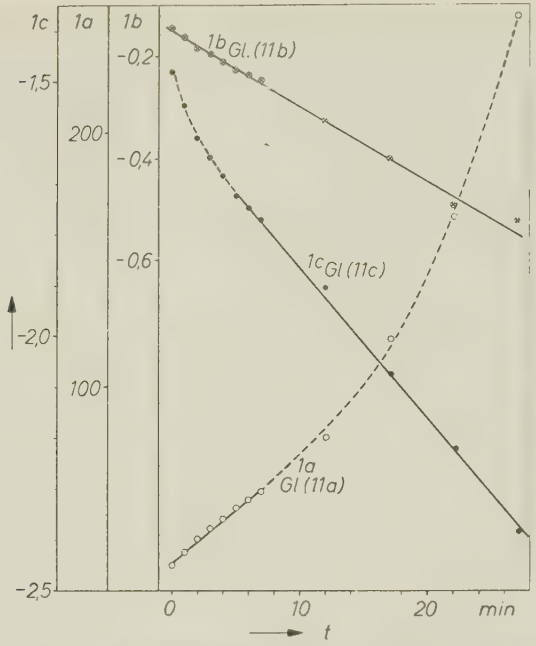


Abb. 10. Bestimmung der Reaktionsordnung bei der Chemisorption von 10^{-3} Torr Wasserdampf an einem Nickelfilm von 293°K (vgl. Abb. 4a). Ordinate: 1a) $1/(\Delta R_\infty - \Delta R)$; 1b) $\log[(1-\Delta R/\Delta R_\infty)/(1{,}38-\Delta R/\Delta R_\infty)]$; 1c) $\log(\Delta R_\infty - \Delta R)$

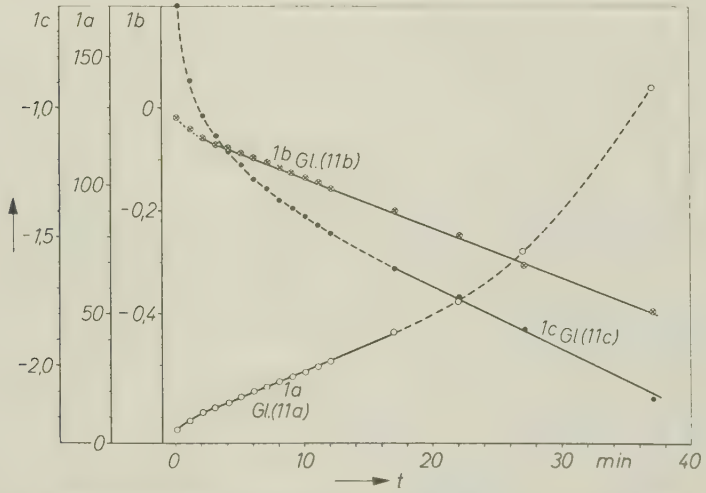


Abb. 11. Bestimmung der Reaktionsordnung bei der Chemisorption von 10^{-1} Torr Wasserdampf an einem Nickelfilm von 293°K (vgl. Abb. 4a). Ordinate: 1a) $1/(\Delta R_\infty - \Delta R)$; 1b) $\log[(1-\Delta R/\Delta R_\infty)/(1{,}06-\Delta R/\Delta R_\infty)]$; 1c) $\log(\Delta R_\infty - \Delta R)$

Erwartungsgemäß zeigt die für 10^{-3} Torr berechnete Abb. 10, daß der Übergang von der zweiten Ordnung (geradliniger Teil von Kurve 1a) zur ersten (geradliniger Teil von Kurve 1c) bereits nach 6 Minuten vor sich geht. Dem entspricht auch der größere Wert von $\alpha = 1{,}38$. α ist hier sicher das Verhältnis N_∞/n^*_∞.

Völlig andere Verhältnisse scheinen bei der Einwirkung von 10^{-1} Torr vorzuliegen. Aus den Kurven in Abb. 11 geht hervor, daß die Reaktion während der ersten 18 Minuten nach der 2. Ordnung verläuft (Kurve 1a). Der unerwartet kleine Wert von $\alpha = 1{,}06$ zeigt an, daß fast alle adsorbierten Molekeln chemisorbiert sind. Hier bestätigt die rechnerische Auswertung sehr schön die an Hand von Abb. 4 und 4a im Abschnitt IIIb ausgesprochene Vermutung, daß die Adsorption von 10^{-1} Torr Wasserdampf andersartig ist als bei niedrigeren Drucken. Läge die gleiche Art der Chemisorption vor, so wäre unter allen Umständen eine Reaktion 1. Ordnung zu erwarten, da schon bei 10^{-3} Torr die aktiven Zentren fast völlig besetzt waren. Bei 10^{-1} Torr ist N_∞ größer als bei 10^{-3} Torr. Da α kleiner geworden ist, muß n^*_∞ und damit gleichzeitig auch die Zahl der für die Chemisorption in Betracht kommenden aktiven Zentren zugenommen haben. Das kann nur auf eine Abnahme der Elektronenaffinität der chemisorbierten Molekeln zurückgeführt werden.

c) Kohlendioxyd bei 90°K

Trägt man nach Gl. (11c) die zur Einwirkung von 10^{-5} Torr gehörenden Werte (Abb. 5) $\log (\Delta R_\infty - \Delta R)$ als Funktion von t auf (Abb. 12, Kurve 1c), so erkennt man, daß Gl. (11c) den Kurvenverlauf ab $t = 8$ Minuten richtig darstellt, daß aber vor dieser Zeit systematische Abweichungen auftreten. Ihnen kann Rechnung getragen werden durch die Annahme, daß der Druckausgleich infolge apparativer Gegebenheiten bei diesem Versuch (zu kleine Öffnung der Ventile zwischen PA und MA in Abb. 1) nicht schnell genug erfolgte. Deshalb muß in diesem Fall die e-Funktion in Gl. (9) gemäß Gl. (12a) berücksichtigt werden.

Für große Werte von t kann die e-Funktion in Gl. (12a) vernachlässigt werden, so daß

$$\log (\Delta R_\infty - \Delta R) = -k_1 \cdot \alpha \cdot \log e \cdot t + \frac{k_1}{k_2} 1\alpha \cdot \log e + \log \Delta R_\infty \quad (12b)$$

wird. Die Verlängerung der nach Gl. (12b) erhaltenen Geraden 1c bzw. 2 in Abb. 12 ermöglicht die Bestimmung von $k_2 = 0{,}2346$. Setzt man den

so erhaltenen Wert für k_2 in Gl. (12a) ein, so erhält man die Gerade 2′ in Abb. 12. Man erkennt, daß durch die Berücksichtigung der e-Funktion die Punkte in Kurve 2′ gegenüber 2 recht gut auf einer Geraden liegen. Die geringen Abweichungen können darauf zurückgeführt werden, daß anfänglich wahrscheinlich die Reaktion nicht exakt nach der 1. Ordnung verläuft, was bei dieser Näherung nicht berücksichtigt wird. Nach wenigen Minuten jedoch läßt sich die Reaktion mit einer solchen 1. Ord-

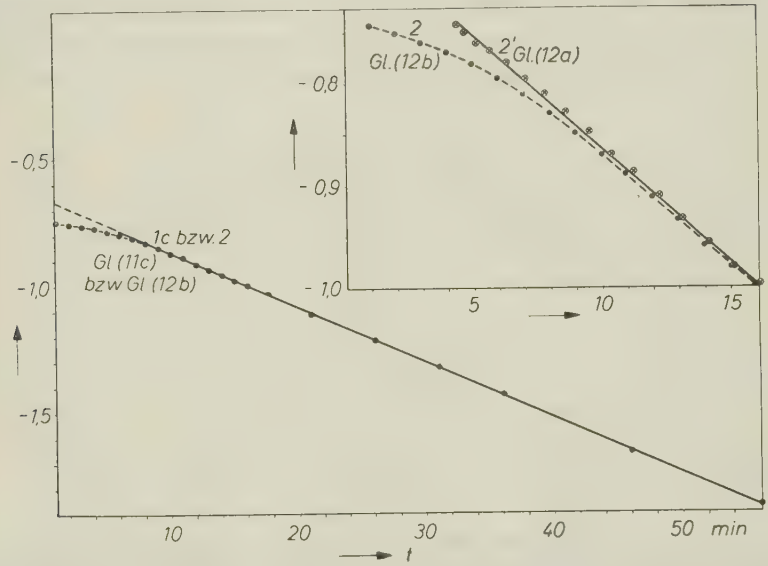


Abb. 12. Bestimmung der Reaktionsordnung bei der Chemisorption von 10^{-5} Torr Kohlendioxyd an einem Nickelfilm von 90°K (vgl. Abb. 5). Abszisse: 1c und 2 (Zeit t; 2′) $t + 1/0{,}2346 \cdot e^{-0{,}2346 \cdot t}$. Ordinate: 1c, 2 und 2′) log $(\Delta R_\infty - \Delta R)$

nung beschreiben, d. h. Kohlendioxyd wird bei 90°K über *ein* Atom chemisorbiert. Die Menge der adsorbierten CO_2-Molekeln übersteigt die Zahl der aktiven Zentren.

Die Einwirkung von 10^{-3} Torr Kohlendioxyd bei 90°K konnte nicht quantitativ ausgewertet werden, da zu wenige Meßpunkte zur Verfügung standen.

d) Kohlendioxyd bei 293°K

Abb. 13 bezieht sich auf die Chemisorption von 10^{-5} Torr Kohlendioxyd bei 293°K (vgl. Abb. 6). Die Kurven 1c und 1a mit den Ordinaten log $(\Delta R_\infty - \Delta R)$ bzw. $1/(\Delta R_\infty - \Delta R)$ müßten bei Vorliegen einer Reaktion 1. bzw. 2. Ordnung Geraden sein. Das ist jedoch

nur in beschränktem Umfang der Fall. Der Versuch, einen Ansatz gemäß Gl. (11b) durchzuführen, schlug fehl, da für α zwischen $t = 6$ und $t = 12$ Minuten der Wert 1 erhalten wurde, entsprechend $N_\infty = n^*_\infty$, d. h. die Zahl der adsorbierten Molekeln ist gleich der Zahl der aktiven Zentren. Demnach muß eine Reaktion 2. Ordnung mit gleichen Anfangskonzentrationen vorliegen [Gl. (11a)]. Tatsächlich ist das, wie Kurve 1a zeigt, von $t = 10$ bis $t = 50$ Minuten der Fall. Daran an-

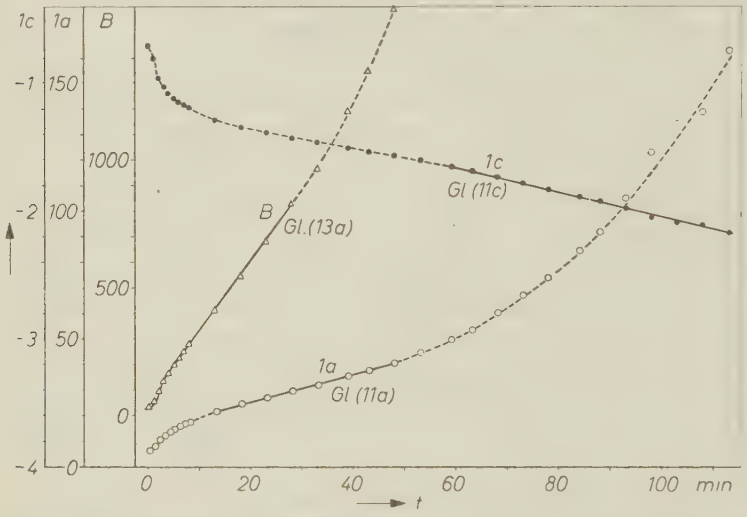


Abb. 13. Bestimmung der Reaktionsordnung bei der Chemisorption von 10^{-5} Torr Kohlendioxyd an einem Nickelfilm von 293°K (vgl. Abb. 6). Ordinate: 1a) $1/(\Delta R_\infty - \Delta R)$; 1c) $\log(\Delta R_\infty - \Delta R)$; B) $1/(\Delta R_\infty - \Delta R)^2$

schließend kann gemäß 1c eine Reaktion 1. Ordnung angenommen werden. Bei *kleinerem* t treffen beide Reaktionen jedoch nicht zu.

Da bei Kohlendioxyd eine Chemisorption über die beiden Sauerstoffatome denkbar wäre, wurde entsprechend Abschnitt IVB in Kurve B als Ordinate $1/(\Delta R_\infty - \Delta R)^2$ gegen die Zeit t aufgetragen gemäß Gl. (13a). Diese Näherung für eine Reaktion 3. Ordnung führte bei kleinem t in der Tat zum Erfolg, wie besonders aus Abb. 13a zu ersehen ist, die den Chemisorptionsbeginn in vergrößertem Maßstabe wiedergibt. Bei 10^{-5} Torr sind also die Konzentrationen an aktiven Zentren und adsorbierten Molekeln etwa gleich, so daß die in Gl. (13) gemachte Vereinfachung zutrifft.

Danach scheint anfänglich Kohlendioxyd über zwei Atome chemisorbiert zu werden. Hierfür ist eine ganz bestimmte Lage an der Ober-

fläche erforderlich, so daß durch die sperrige Lage der chemisorbierten Molekeln bald keine weiteren geeigneten Zentrenpaare mehr vorhanden sind. Deshalb ist nunmehr in einer Reaktion 2. Ordnung nur noch eine Adsorption über ein Sauerstoffatom möglich (Kurve 1a in Abb. 13). Schließlich nimmt die Konzentration an erreichbaren aktiven Zentren so weit ab, daß die Konzentration der noch nicht chemisorbierten Kohlendioxyd-Molekeln sich praktisch nicht mehr ändert und eine Reaktion 1. Ordnung resultiert (Kurve 1c in Abb. 13). Die Tab. 1 zeigt, wie genau die Widerstandsänderungen mit Hilfe der erwähnten Funktionen wiedergegeben werden können.

Tabelle 1

t	$\Delta R_\infty - \Delta R$	$\Delta R_\infty - \Delta R$ berechnet		
min	gemessen	3. Ordnung	2. Ordnung	1. Ordnung
0	0,1862	0,1360		
1	0,1456	0,1110		
2	0,1042	0,0961		
3	0,0885	0,0860		
4	0,0790	0,0785		
5	0,0725	0,0727		
6	0,0676	0,0679	0,0608	
7	0,0637	0,0641	0,0589	
8	0,0607	0,0600	0,0570	
13	0,0491	0,0496	0,0493	
18	0,0433	0,0430	0,0434	
23	0,0386	0,0384	0,0387	
28	0,0351	0,0351	0,0350	
33	0,0324	0,0325	0,0319	0,0361
39	0,0291	0,0300	0,0288	0,0317
43	0,0274	0,0296	0,0271	0,0292
48	0,0252		0,0252	0,0262
53	0,0232		0,0236	0,0236
59	0,0207		0,0219	0,0207
63	0,0192		0,0209	0,0190
68	0,0170			0,0171
73	0,0152			0,0154
78	0,0137			0,0138
84	0,0119			0,0122
88	0,0110			0,0112
93	0,0096			0,0100
98	0,0082			0,0090
103	0,0075			0,0081
108	0,0073			0,0073

Nach den bisherigen Erkenntnissen, nach denen mit steigendem Druck die Reaktionsordnung abnimmt, wäre bei der Adsorption von 10^{-3} Torr Kohlendioxyd eine Reaktion 2. Ordnung zu erwarten, die sehr bald in die erste Ordnung übergeht. Abb. 14 zeigt, daß dies in der Tat zutrifft.

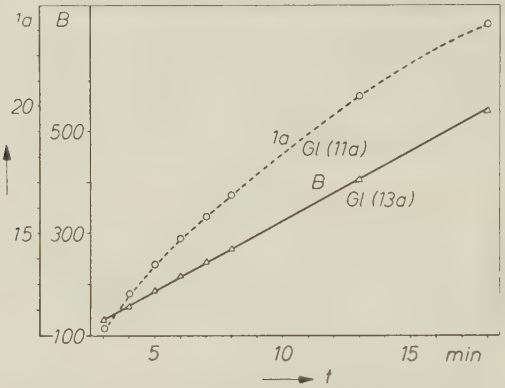


Abb. 13a. Vergleich zwischen Reaktion 2. Ordnung [Gl. (11a)] und Reaktion 3. Ordnung [Gl. (13a)] bei der Chemisorption von 10^{-5} Torr Kohlendioxyd an einem Nickelfilm von 293°K. Ordinate: 1a) $1/(\Delta R_\infty - \Delta R)$; B) $1/(\Delta R_\infty - \Delta R)^2$

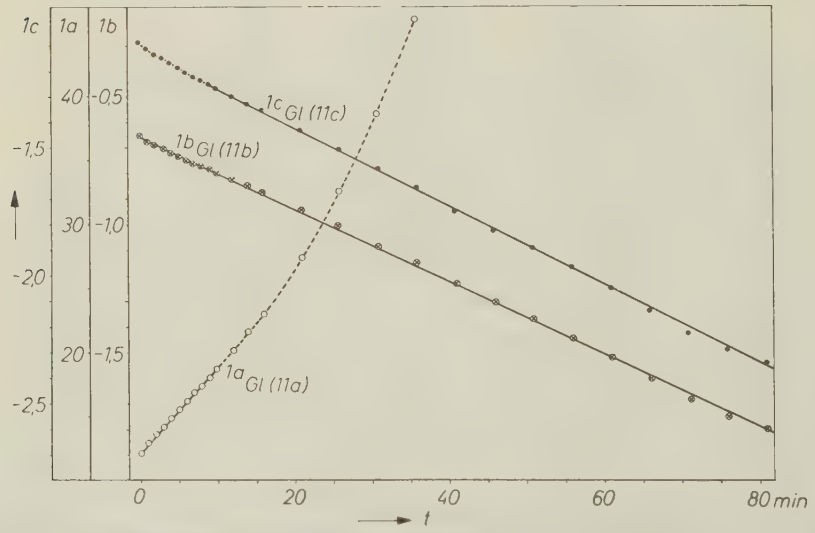


Abb. 14. Bestimmung der Reaktionsordnung bei der Chemisorption von 10^{-3} Torr Kohlendioxyd an einem Nickelfilm von 293°K (vgl. Abb. 6). Ordinate: 1a) $1/(\Delta R_\infty - \Delta R)$; 1b) $\log[(1 - \Delta R/\Delta R_\infty)/(4{,}49 - \Delta R/\Delta R_\infty)]$; 1c) $\log(\Delta R_\infty - \Delta R)$

Aus Kurve 1a und 1c ist ersichtlich, daß die Reaktion nach etwa 10 Minuten von der 2. in die 1. Ordnung übergeht. Die durch Kurve 1b gegebene Zeitabhängigkeit der Chemisorption trifft für den ganzen Reaktionsablauf zu. In der Tab. 2 sind die nach 1c, 1a und 1b er-

Tabelle 2

t min	$\Delta R_\infty - \Delta R$ gemessen	$\Delta R_\infty - \Delta R$ errechnet nach Gl. (11c); Kurve 1c	Gl. (11a); Kurve 1a	Gl. (11b); Kurve 1b
0	0,0826	0,0763	0,0821	0,0805
1	0,0776	0,0737	0,0778	0,0771
2	0,0733	0,0711	0,0741	0,0740
3	0,0710	0,0686	0,0706	0,0711
4	0,0676	0,0662	0,0675	0,0683
5	0,0647	0,0639	0,0647	0,0656
6	0,0620	0,0617	0,0620	0,0630
7	0,0596	0,0595	0,0596	0,0607
8	0,0579	0,0575	0,0573	0,0583
9	0,0556	0,0555	0,0553	0,0561
10	0,0537	0,0535	0,0533	0,0540
12	0,0498	0,0499	0,0498	0,0501
14	0,0463	0,0465	0,0468	0,0463
16	0,0437	0,0433	0,0441	0,0430
21	0,0366	0,0362	0,0385	0,0358
26	0,0308	0,0304	0,0342	0,0300
31	0,0260	0,0254	0,0308	0,0251
36	0,0218	0,0213	0,0280	0,0211
41	0,0176	0,0178		0,0178
46	0,0148	0,0149		0,0150
51	0,0126	0,0125		0,0126
56	0,0106	0,0105		0,0108
61	0,0088	0,0088		0,0089
66	0,0072	0,0074		0,0076
71	0,0059	0,0062		0,0064
76	0,0051	0,0052		0,0056
81	0,0045	0,0043		0,0046

rechneten Widerstandsänderungen mit den gemessenen verglichen. Dem zeitigen Beginn der ersten Reaktionsordnung entspricht ein großer α-Wert.

Die hier erhaltenen Ergebnisse, die Art der Bindung der CO_2-Molekel betreffend, brauchen nicht im Gegensatz zu den von EISCHENS[7] zu

stehen, der auf Grund von Ultrarotuntersuchungen eine Bindung über den *Kohlenstoff* annimmt; denn seine Untersuchungen wurden nach Einwirkung von wesentlich höheren Drucken auf durch Reduktion hergestelltes Nickelpulver durchgeführt. Bemerkenswert ist, daß von Webb und Eischens[9] mit Hilfe von markiertem Kohlenmonoxyd ein Sauerstoffaustausch zwischen chemisorbierten Kohlenmonoxyd- und Kohlendioxyd-Molekeln an Eisen nicht festgestellt werden konnte, während zwischen Kohlenmonoxyd ein Austausch der *O*-Atome stattfand. Auch diese Beobachtung spricht dafür, daß die *chemisorbierten* CO_2-Molekeln nicht wie Kohlenmonoxyd über das *C*-Atom, sondern über die *O*-Atome adsorbiert sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für Bereitstellung von Geräten und Betriebsmitteln, wodurch diese Untersuchungen ermöglicht wurden. Der Studienstiftung des deutschen Volkes gilt unser Dank für ein Stipendium an den einen von uns.

[9] A. N. Webb und R. P. Eischens, J. Amer. chem. Soc. **77** (1955) 4710.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Hannover

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 10, S. 213—235 (1957)

Ionenaustauschermembranen in bi-ionischen Systemen

Von

F. Helfferich und H. D. Ocker

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 11. 9. 56)

Die aus den Nernst-Planckschen Gleichungen unter Berücksichtigung von Aktivitätskoeffizienten abgeleiteten Beziehungen für die Konzentrationsprofile in der Membran, die Interdiffusionsflüsse und die bi-ionischen Potentiale werden an einer Kationenaustauschermembran mit den Ionenpaaren Na^+/H^+, Na^+/K^+ und Na^+/Sr^{++} bestätigt durch Vergleich experimenteller Ergebnisse mit theoretischen Werten, die aus unabhängigen Messungen der Austauschisothermen und der Selbstdiffusionskoeffizienten bzw. Leitfähigkeiten gewonnen wurden.

Betrachtet werden sogenannte *bi-ionische Systeme*, in denen sich eine Ionenaustauschermembran zwischen zwei Lösungen verschiedener Elektrolyte AX und BX gleicher Äquivalentkonzentration befindet:

Lösung AX / Kationenaustauschermembran / Lösung BX.

Die in solchen Systemen zwischen den beiden Lösungen auftretende elektrische Potentialdifferenz (*bi-ionisches Potential*) ist in den letzten Jahren Gegenstand vieler experimenteller und theoretischer Arbeiten gewesen[1–9]. Die von den Nernst-Planckschen Ionenbewe-

[1] C. E. Marshall und C. A. Krinbill, J. Amer. chem. Soc. **64** (1942) 1814; C. E. Marshall, J. physic. Chem. **48** (1944) 67; C. E. Marshall und A. D. Ayers, J. Amer. chem. Soc. **70** (1948) 1297; C. E. Marshall und L. O. Eime, J. Amer. chem. Soc. **70** (1948) 1302; C. E. Marshall, J. physic. Chem. **52** (1948) 1284; S. K. Mukherjee und C. E. Marshall, J. physic. Chem. **55** (1951) 61.

[2] K. Sollner, J. physic. Chem. **53** (1949) 1211 und 1226; Ann. N. Y. acad. Sci. **57** (1953) 177.

[3] G. Manecke, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **55** (1951) 672.

[4] M. R. J. Wyllie, J. physic. Chem. **58**, (1954) 67; M. R. J. Wyllie und S. L. Kanaan, J. physic. Chem. **58** (1954) 73.

[5] S. Dray und K. Sollner, Biochem. biophysica Acta **18** (1955) 341.

[6] F. Bergsma und A. J. Staverman, Discuss. Faraday Soc. (1956) im Druck.

[7] R. Neihof und K. Sollner, Discuss. Faraday Soc. (1956) im Druck.

gungsgleichungen ausgehende Behandlung[9] führt zu einer Beziehung für das bi-ionische Potential, die sich mit früheren Gleichungen anderer Autoren bis auf Korrekturterme deckt; sie gibt jedoch ein wesentlich anderes Bild von den Konzentrationsprofilen der Gegenionen in der Membran. Der Vergleich experimentell gemessener Konzentrationsprofile mit den theoretisch vorhergesagten[9] stellt daher ein Kriterium dür die Anwendbarkeit des Nernst-Planckschen Ansatzes dar. In der vorliegenden Arbeit werden experimentell gemessene Konzentrationsprofile theoretischen aus Austauschisothermen und Diffusionskoeffizienten berechneten gegenübergestellt. Gleichzeitig liefert die Rechnung theoretische Werte für die bi-ionischen Potentiale und die Interdiffusionsflüsse, die ebenfalls mit experimentellen Daten verglichen werden. Eine allgemeine Integration der Nernst-Planckschen Gleichungen für konvektionsfreie Schichten mit und ohne fixierte Ladungen und mit beliebig vielen Ionen beliebiger Wertigkeiten ist von R. Schlögl angegeben worden[10]. Bi-ionische Systeme stellen lediglich einen besonders einfachen Spezialfall dieser allgemeineren Lösung dar. Die folgende Behandlung geht jedoch insofern über die Gleichungen von Schlögl hinaus, als sie der Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten, der Festionenkonzentration und der Diffusionskoeffizienten vom Beladungszustand Rechnung trägt.

I. Theorie

a) Voraussetzungen

In die theoretische Behandlung gehen eine Reihe einschränkender und vereinfachender Voraussetzungen ein, denen bei den Versuchen nach Möglichkeit Rechnung getragen wurde:

1. Die Membran wird als praktisch ideal permselektiv angesehen $\Phi_X = 0$.
2. Konzentrationsänderungen in den Lösungen können vernachlässigt werden.
3. Die Konzentrationen an den Grenzflächen Membran/Lösung sind die gleichen wie im Inneren der Lösungen (ideale Gel-Kinetik).
4. Transport von Lösungsmittel durch die Membran (Konvektion) wird vernachlässigt.

[8] G. Scatchard und F. Helfferich, Discuss. Faraday Soc. (1956) im Druck.
[9] F. Helfferich, Discuss. Faraday Soc. (1956) im Druck.
[10] R. Schlögl, Z. physik. Chem. Neue Folge **1** (1954) 305.

5. Die Behandlung bleibt auf den quasi-stationären Zustand beschränkt.

b) Bi-ionische Potentiale

Die Rechnung, deren Grundzüge bereits an anderer Stelle ausführlicher veröffentlicht worden sind[9], geht von den NERNST-PLANCKschen Bewegungsgleichungen für die Ionen A und B aus:

$$\Phi_A = -\overline{D}_A\left(\frac{d\,\overline{C}_A}{dx} + z_A\,\overline{C}_A\,\frac{d\psi}{dx} + \overline{C}_A\,\frac{d\ln\overline{f}_A}{dx}\right) \tag{1.1a}$$

$$\Phi_B = -\overline{D}_B\left(\frac{d\,\overline{C}_B}{dx} + z_B\,\overline{C}_B\,\frac{d\psi}{dx} + \overline{C}_B\,\frac{d\ln\overline{f}_B}{dx}\right) \tag{1.1b}$$

$$\left(\psi \equiv \frac{F}{RT}\,\varphi\right).$$

Wegen $\Phi_X = 0$ (Voraussetzung 1) geht die Bedingung für stromlose Messung $\sum_i z_i\Phi_i = 0$ über in

$$z_A\Phi_A = -z_B\Phi_B. \tag{1.2}$$

Wir definieren die Gesamtkonzentration an Gegenionen

$$\overline{C} \equiv z_A\overline{C}_A + z_B\overline{C}_B \tag{1.3}$$

und den Äquivalentanteil

$$\overline{\gamma}_A \equiv \frac{z_A\overline{C}_A}{z_A\overline{C}_A + z_B\overline{C}_B}, \qquad \overline{\gamma}_B \equiv \frac{z_B\overline{C}_B}{z_A\overline{C}_A + z_B\overline{C}_B}. \tag{1.4}$$

Unter Benutzung von $\overline{\gamma}_B = 1 - \overline{\gamma}_A$ und $d\overline{\gamma}_A = -d\overline{\gamma}_B$ folgt aus (1.1) und (1.2)

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{(\overline{D}_B - \overline{D}_A)}{\overline{\gamma}_A(\overline{D}_A z_A - \overline{D}_B z_B) + \overline{D}_B z_B}\,\frac{d\overline{\gamma}_A}{dx} - t_A\,\frac{d\ln\overline{f}_A}{dx} - t_B\,\frac{d\ln\overline{f}_B}{dx} \tag{1.5}$$

$$\left(t_i \equiv \frac{\overline{D}_i\overline{\gamma}_i}{\overline{D}_A z_A\overline{\gamma}_A + \overline{D}_B z_B\gamma_B}\right).$$

Integration von (1.5) durch die Membran unter den Randbedingungen: $x = 0, \overline{\gamma}_A = 1$ und $x = d, \overline{\gamma}_A = 0$ liefert das Diffusionspotential im Inneren der Membran. Nach Addition der Donnanpotentiale an den Phasengrenzen erhält man das bi-ionische Potential:

$$E_M = \frac{RT}{F}\left[\int_{'}^{''}\left(\frac{(\overline{D}_B - \overline{D}_A)\,d\overline{\gamma}_A}{\overline{\gamma}_A(\overline{D}_A z_A - \overline{D}_B z_B) + \overline{D}_B z_B} - t_A\,d\ln\overline{f}_A - t_B\,d\ln\overline{f}_B\right) + \frac{1}{z_A}\ln\frac{\overline{f}'_A C'_A}{\overline{f}''_A C''_A} + \frac{1}{z_B}\ln\frac{\overline{f}''_B\overline{C}''_B}{\overline{f}'_B C'_B}\right]. \tag{1.6}$$

Vereinfachungen:

Unter den zusätzlichen Annahmen konstanter Festionenkonzentration ($\overline{C}$ = konst.) und konstanter Diffusionskoeffizienten können der erste Term in (1.6) explizit integriert und die beiden Donnanterme umgeordnet werden:

$$E_M = \frac{RT}{F}\left[\frac{\overline{D}_B - \overline{D}_A}{\overline{D}_A z_A - \overline{D}_B z_B} \ln \frac{\overline{D}_B z_B}{\overline{D}_A z_A} - \int_{'}^{''} (t_A d \ln f_A + t_B d \ln f_B)\right.$$

$$\left. + \frac{z_A - z_B}{z_A z_B} \ln \frac{\overline{C}}{C} + \frac{1}{z_A z_B} \ln \frac{(\bar{f}_B'')^{z_A}}{(\bar{f}_A')^{z_B}} + \frac{1}{z_A z_B} \ln \frac{(f_A')^{z_B}}{(f_B'')^{z_A}}\right]. \quad (1.6a)$$

c) Interdiffusionsfluß und Konzentrationsprofil

Durch Einsetzen von (5.1) in (1.1a) erhält man unter Verwendung von $z_A t_A = 1 - z_B t_B$ nach Umordnung

$$-z_A \Phi_A = \overline{D}_A \overline{D}_B \overline{C} \frac{\bar{\gamma}_A (z_A - z_B) + z_B + \bar{\gamma}_A (1 - \bar{\gamma}_A)\, d \ln K / d \bar{\gamma}_A}{\bar{\gamma}_A (\overline{D}_A z_A - \overline{D}_B z_B) + \overline{D}_B z_B} \cdot \frac{d \bar{\gamma}_A}{d x}$$

$$\equiv G(\bar{\gamma}_A) \frac{d \bar{\gamma}_A}{d x}. \quad (1.7)$$

Die Funktion $G(\bar{\gamma}_A)$ ist durch (1.7) definiert.

$$K \equiv (\bar{f}_A)^{z_B} / (\bar{f}_B)^{z_A} \quad (1.8)$$

ist die Gleichgewichtskonstante der Ionenaustauschreaktion $\overline{A} + B \rightleftharpoons \overline{B} + A$. Integration von (1.7) durch die Membran unter den Randbedingungen $x = 0$, $\bar{\gamma}_A = 1$ und $x = d$, $\bar{\gamma}_A = 0$ führt zu dem Interdiffusionsfluß

$$z_A \Phi_A = \frac{1}{d} \int_0^1 G(\bar{\gamma}_A)\, d \bar{\gamma}_A. \quad (1.9)$$

Das Konzentrationsprofil $\bar{\gamma}_A(x)$ kann für den allgemeinen Fall nicht explizit angegeben werden, wohl aber x als Funktion von $\bar{\gamma}_A$ durch Integration von (1.7) bis zu einem unbestimmten Wert von x. Durch Kombination mit (1.9) erhält man

$$\frac{x}{d}(\bar{\gamma}_A) = \frac{\int_{\bar{\gamma}_A}^1 G(\bar{\gamma}_A)\, d \bar{\gamma}_A}{\int_0^1 G(\bar{\gamma}_A)\, d \bar{\gamma}_A}. \quad (1.10)$$

Vereinfachungen:

Unter den zusätzlichen Voraussetzungen, daß $d \ln K/d\bar{\gamma}_A = 0$ und $\overline{D}_A$ und $\overline{D}_A$ konstant sind, kann $G(\bar{\gamma}_A)$ explizit integriert werden. Man erhält:

$$z_A \Phi_A = \frac{\overline{D}_A \overline{D}_B \overline{C}}{(\overline{D}_A z_A - \overline{D}_B z_B)\, d} \left(z_A - z_B + z_A z_B \frac{\overline{D}_A - \overline{D}_B}{\overline{D}_A z_A - \overline{D}_B z_B} \ln \frac{\overline{D}_A z_A}{\overline{D}_B z_B} \right), \quad (1.9a)$$

$$\frac{x}{d}(\bar{\gamma}_A) = \frac{\bar{\gamma}_A - 1 + \dfrac{z_A z_B (\overline{D}_A - \overline{D}_B)}{(z_A - z_B)(\overline{D}_A z_A - \overline{D}_B z_B)} \ln \dfrac{\overline{D}_B z_B}{\overline{D}_A z_A} + \bar{\gamma}_A \left(1 - \dfrac{\overline{D}_B z_B}{\overline{D}_A z_A} \right)}{-1 + \dfrac{z_A z_B (\overline{D}_A - \overline{D}_B)}{(z_A - z_B)(\overline{D}_A z_A - \overline{D}_B z_B)} \ln \dfrac{\overline{D}_B z_B}{\overline{D}_A z_A}} \quad (1.10a)$$

Falls außerdem $z_A = z_B$, vereinfacht sich (1.9a) zu

$$z_A \Phi_A = \frac{\overline{D}_A \overline{D}_B \overline{C}}{(\overline{D}_A - \overline{D}_B)\, d} \ln \frac{\overline{D}_A}{\overline{D}_B} \quad (1.9b)$$

und (1.10a) kann nach $\bar{\gamma}_A(x)$ aufgelöst werden:

$$\bar{\gamma}_A(x) = \frac{\overline{D}_A}{\overline{D}_A - \overline{D}_B} \left[\left(\frac{\overline{D}_B}{\overline{D}_A} \right)^{x/d} - \frac{\overline{D}_B}{\overline{D}_A} \right]. \quad (1.10b)$$

II. Versuche

Der Interdiffusionsfluß und das Profil für ein gegebenes Ionenpaar können einerseits unmittelbar gemessen, andererseits nach (1.7) und (1.8) berechnet werden. Zur Berechnung ist die Kenntnis der Diffusionskoeffizienten $\overline{D}_A$ und $\overline{D}_B$, der Gleichgewichtskonstanten K und der Gesamtkonzentration $\overline{C}$ der Gegenionen in Abhängigkeit vom Äquivalentanteil $\bar{\gamma}_A$ erforderlich. Diese Größen sind durch unabhängige Messungen bestimmt worden. Die quantitative Auswertung der Gleichung (1.6) für das bi-ionische Potential stößt dagegen auf Schwierigkeiten, da in die Korrekturterme Einzelaktivitätskoeffizienten eingehen, die der Messung unzugänglich sind.

Die Messungen wurden an einer Kationenaustauschermembran mit den Elektrolytpaaren *NaCl/HCl*, *NaCl/KCl* und *NaCl/SrCl*$_2$ durchgeführt. Die Konzentration der Lösungen betrug in allen Fällen 0,1 n. Diese Wahl der Konzentration stellt einen Kompromiß dar zwischen den Anforderungen, die an die Erfüllung der einschränkenden Voraussetzungen (Abschnitt 1a) geknüpft sind. Ideale Permselektivität (Voraussetzung 1) verlangt eine möglichst niedrige Konzentration der Lösungen, ideale Gel-Kinetik (Voraussetzung 3) eine möglichst hohe. Gleichzeitig ist die Voraussetzung 2 bei einer hohen Konzentration der Lösungen leichter zu erfüllen: Der Interdiffusionsfluß, der die

Lösungen „vergiftet", ist von der Konzentration der Lösungen unabhängig; die zeitliche Änderung des Äquivalentteils γ_A, der in der linken Lösung stets eins, in der rechten stets null betragen soll, erfolgt daher in konzentrierteren Lösungen langsamer. Das gleiche gilt für die zeitliche Änderung des radioaktiven Äquivalentanteils bei der Messung der Selbstdiffusionskoeffizienten.

a) Eigenschaften der Membran

Die Kationenaustauschermembranen wurden nach einem Rezept von G. Manecke[11] durch Polykondensation von Phenolsulphonsäure mit Formaldehyd in Form von Scheiben von 2,5 cm Durchmesser und 0,1 cm Dicke hergestellt. Die Festionenkonzentration pro Gramm gewaschene und getrocknete, mit H^+ beladene Membran beträgt 2,11 ± 0,6 mÄq/g. Die Tab. 1 und 2 geben eine Zusammenstellung der für die Auswertung erforderlichen Daten. Ausgeführt sind Mittelwerte. Die Abweichungen bezeichnen die Streuung der einzelnen Membranscheiben.

Tabelle 1. *Wassergehalt in Gewichtsprozent* (*Abweichungen* ± 0,3%)

	Membran beladen mit:			
	Na^+	H^+	K^+	Sr^{++}
im Gleichgewicht mit aqua dest.	60,3%	61,3%	58,2%	57,3%
im Gleichgewicht mit 0,1 n Lösung	60,1%		58,0%	56,9%

Tabelle 2. *Gesamtkonzentration an Gegenionen in mÄq/ml gequollene Membran* (*Abweichungen* ± 3%)

Membran im Gleichgewicht mit:			
0,1 n *NaCl*	0,1 n *HCl*	0,1 n *KCl*	0,1 n $SrCl_2$
0,94 mÄq/ml	0,95 mÄq/ml	0,98 mÄq/ml	1,04 mÄq/ml

b) Messung der Gleichgewichtskonstanten

Die durch (1.8) definierte Gleichgewichtskonstante ist gegeben durch

$$K \equiv \frac{\bar{f}_A^{z_B}}{\bar{f}_B^{z_A}} = \left(\frac{\bar{C}_B}{C_B f_B}\right)^{z_A} \cdot \left(\frac{C_A f_A}{\bar{C}_A}\right)^{z_B}. \qquad (2.1)$$

Über die Größe der Einzelaktivitätskoeffizienten f_A und f_B müssen Annahmen gemacht werden. In Lösungen der Konzentration 0,1 n erscheint es gerechtfertigt, die Einzelaktivitätskoeffizienten der ein-

[11] G. Manecke, Z. physik. Chem. **201** (1952) 193.

wertigen Kationen durch die mittleren Aktivitätskoeffizienten der Chloride und f_{Sr} durch $(f_{SrCl_2})^{3/2}$ zu ersetzen. f_{AX} und f_{BX} können nach der Regel von HARNED [12] für gemischte Elektrolyte abgeschätzt werden. Ein Fehler bei der Abschätzung wirkt sich nicht schwerwiegend aus, da die Gleichgewichtskonstante in die spätere Rechnung nur in der Form $d\ln K/d\bar{\gamma}_A$ eingeht und in die Größe $d\ln(f_{AX}^{z_B}/f_{BX}^{z_A})/d\gamma_A$ fast verschwindet. Zur Berechnung von K nach (2.1) äquilibriert man den Austauscher mit einer gemischten Lösung von ACl und BCl und bestimmt die Konzentrationen C_A, C_B, $\overline{C}_A$ und $\overline{C}_B$ analytisch. Abb. 1 zeigt die auf diese Weise aufgenommenen Austauschisothermen der drei Ionenpaare und Abb. 2 die daraus berechneten Werte für ln K als Funktion von $\bar{\gamma}_{Na}$.

Im Falle des Gleichgewichts $2\,\overline{Na}^+ + Sr^{++} \rightleftharpoons 2\,Na^+ + \overline{Sr}^{++}$ hängt der zahlenmäßige Wert von K von der Definition der Konzentration im Austauscher ab, da $\overline{C}_{Na}$ und $\overline{C}_{Sr}$ in verschiedenen Potenzen auftreten. Den Werten in Abb. 2 liegen Konzentrationsangaben in mMol/ml gequollene Membran zugrunde. Für die spätere Rechnung ist die Wahl der Konzentrationsdefinition ohne Belang, da ein in K eingehender konstanter Faktor den Wert von $d\ln K/d\bar{\gamma}_A$ nicht verändert.

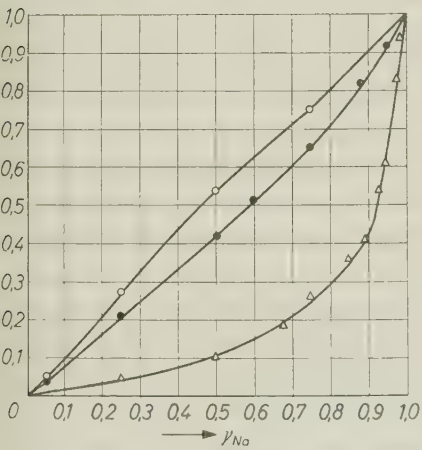


Abb. 1. Austauschisothermen d. Ionenpaare
Na^+/H^+ ○ Na^+/K^+ ● Na^+/Sr^{2+} △

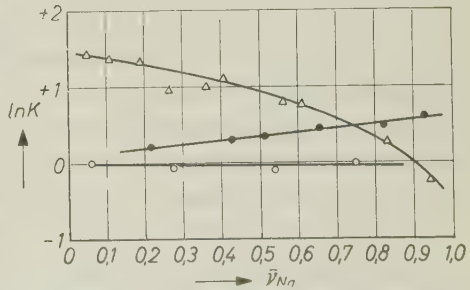


Abb. 2. Gleichgewichtskonstante K
Na^+/H^+ ○ Na^+/K^+ ● Na^+/Sr^{2+} △

c) Messung der Diffusionskoeffizienten

Die Auswertung von (1.8) erfordert die Kenntnis des Verhältnisses $\overline{D}_A/\overline{D}_B$ der Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit vom Beladungs-

[12] HARNED and OWEN, Electrolytic Solutions, New York 1943; vgl. auch McKAY, Trans. Faraday Soc. 5 (1955) 903.

zustand $\bar{\gamma}_A$, die von (1.7) außerdem den Absolutwert von $\overline{D}_A$. Falls geeignete radioaktive Indikatoren zur Verfügung stehen, können die Selbstdiffusionskoeffizienten von A und B gleichzeitig in stationärer Messung in Systemen ohne chemische Konzentrationsgradienten gemessen werden. Das Verfahren ist bereits an anderer Stelle beschrieben worden[13]. Die Membran befindet sich bei der Messung zwischen identischen, gemischten Lösungen von AX und BX vorgegebenen Äquivalentanteils γ_A. Man setzt der einen Lösung radioaktive Indikatoren A^* und B^* zu und verfolgt durch Entnehmen von Proben den zeitlichen Anstieg der Radioaktivität in der anderen Lösung. Falls sich die Halbwertszeiten von A^* und B^* hinreichend unterscheiden, können die Flüsse von A und B einzeln ermittelt werden. Das Verfahren hat den Vorteil, daß sich Ungenauigkeiten in der Messung von Membranquerschnitt, -dicke und -volumen bei der Bildung des Verhältnisses $\overline{D}_A/\overline{D}_B$ herausheben. $\overline{D}_{Na}/\overline{D}_K$ wurde auf diese Weise bestimmt. Für das Ionenpaar Na^+/Sr^{++} mußten die Koeffizienten einzeln gemessen werden (siehe experimenteller Teil). Die Ergebnisse sind in Tab. 3 aufgeführt.

Für H^+ steht kein geeigneter radioaktiver Indikator zur Verfügung. Näherungswerte für $\overline{D}_{Na}/\overline{D}_H$ und $\overline{D}_{Na}$ wurden daher aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelt. In einer von G. Manecke angegebenen Zelle[14] wurden die Leitfähigkeiten von Membranen gemessen, die sich mit 0,1 n $NaCl$ bzw. 0,1 n HCl im Gleichgewicht befanden. Aus der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa$ kann der Diffusionskoeffizient des Gegenions abgeschätzt werden. Auch hier fallen Ungenauigkeiten, die durch die Geometrie der Anordnung bedingt sind, bei der Bildung des Verhältnisses D_{Na}/D_H nicht ins Gewicht. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 angegeben.

Beide Meßverfahren führen zu Diffusionskoeffizienten, die mit den in (1.6), (1.9) und (1.10) eingehenden nicht unbedingt identifiziert werden können. Für engporige Membransysteme, in denen die Ausbildung der Ionenwolken stark behindert ist, liegt jedoch die Annahme nahe, daß sich die „operativen" Diffusionskoeffizienten der bi-ionischen Systeme nicht wesentlich von den Selbstdiffusionskoeffizienten unterscheiden. Bedenklicher ist die Berechnung der Diffusionskoeffizienten aus Leitfähigkeitsdaten; die Anwesenheit von beweglichen Anionen im Austauscher verursacht zwar keinen merklichen Fehler ($\overline{C}_{Cl}/\overline{C}$

[13] D. Woermann, K. F. Bonhoeffer und F. Helfferich, Z. physik. Chem. Neue Folge 8 (1956) 265.

[14] G. Manecke und K. F. Bonhoeffer, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. 55 (1951) 475.

$< 0{,}02$), jedoch trägt die Konvektionsleitfähigkeit zur spezifischen Leitfähigkeit bei[15]. Die Werte für $\overline{D}_{Na}$, $\overline{D}_H$ und $\overline{D}_{Na}/\overline{D}_H$ sind daher vermutlich etwas zu groß.

Tabelle 3. *Diffusionskoeffizienten im Austauscher. Abweichungen* $\pm$ 15%

Ionenpaar	$\bar{\gamma}_{Na}$	$\varkappa$ Ω^{-1} cm^{-1}	$\overline{D}_{Na}$ cm^2 sec^{-1}	$\overline{D}_n$ cm^2 sec^{-1}	$\overline{D}_{Na}/\overline{D}_n$
Na^+/K^+	0,201		$3{,}6 \cdot 10^{-6}$	$4{,}7 \cdot 10^{-6}$	0,77
	0,507		3,9	4,1	0,95
	0,825		4,6	4,8	0,96
Na^+/Sr^{++}	0,185		10,6(?)*	0,53	20,0(?)*
	0,460		3,4	0,46	7,3
	0,725		3,1	0,50	6,2
Na^+/H^+	0	$18{,}8 \cdot 10^{-2}$	—	24,4	0,164
	1,0	3,03	4,0	—	

* Der Wert für $\overline{D}_{Na}$ ist offenbar zu hoch. Die Parallelbestimmung an einer Membran, die jedoch nicht ganz einwandfrei in der Fassung saß, ergab $\overline{D}_{Na}/\overline{D}_{Sr} = 7{,}1$.

d) Messung der Konzentrationsprofile, Interdiffusionsflüsse und Membranpotentiale

Die Versuche wurden in einer bereits an anderer Stelle[8] beschriebenen Apparatur durchgeführt. Ein Stapel von sechs Membranen befindet sich zwischen zwei Lösungen, die durch starke, thermostatierte Glasturbinen zirkuliert werden. Die Lösungen strömen in kräftigem Strahl schräg gegen die Membranoberflächen. Zur Messung der Profile können keine Zellen verwendet werden, in denen die Membranen die Trogbohrungen überlappen. R. Schlögl und U. Schödel haben eine Anordnung beschrieben, in der dies vermieden wird[16]. Messungen bei niedrigerer Konzentration und ohne Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes sind jedoch wesentlich empfindlicher gegen die Bildung von Flüssigkeitsfilmen zwischen den einzelnen Membranen (Film-Kinetik!) als die Systeme von Schlögl und Schödel. Brauchbare Ergebnisse wurden daher erst mit einer etwas anderen Anordnung (Abb. 3) erzielt: Der Stapel der vollkommen ebenen, kreisrunden Membranen befindet sich in einem eng anliegenden, strammgezogenen, dünnwandigen Gummischlauch (Finger eines Gummihandschuhs), der beide Tröge miteinander verbindet. Die Lösungen werden regelmäßig erneuert.

Nach Erreichen des quasi-stationären Zustands kann durch Entnehmen von Proben das zeitliche Anwachsen der Na^+-Konzentration

[15] G. Schmid, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 181.

[16] R. Schlögl und U. Schödel, Z. physik. Chem. Neue Folge **5** (1955) 372.

in der Lösung *BCl* verfolgt und daraus der *Interdiffusionsfluß* berechnet werden. Zur Messung des *Membranpotentials* werden unmittelbar nach Erneuern der Lösungen *Ag/AgCl*-Elektroden in beide Lösungen eingeführt. Anschließend wird die Zelle zur Messung des *Konzentrationsprofils* möglichst rasch auseinandergenommen und der Gehalt der einzelnen Membranen an Na^+ und *B* analytisch bestimmt. Diese Messung liefert gleichzeitig die Gesamtkonzentration der Gegenionen $\bar{C}$ in Abhängigkeit von $\bar{\gamma}_{Na}$. Die Meßergebnisse sind in Tab. 4 und Abb. 4, 5 und 6 aufgeführt.

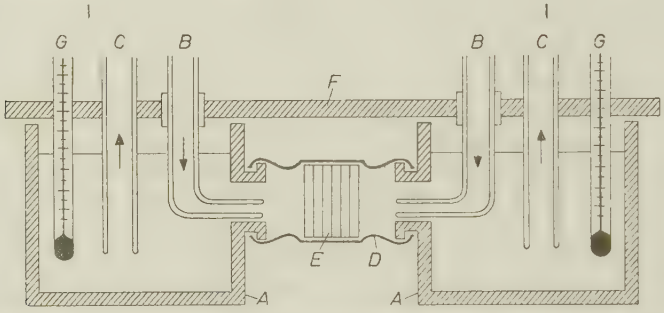


Abb. 3. Zelle zur Messung der Konzentrationsprofile, Interdiffusionsflüsse und Membranpotentiale

A = Plexiglaströge; *B* = Glasrohre, durch die die Lösungen eingepumpt werden; *C* = Gummischläuche, durch die die Lösungen abgesaugt werden; *D* = Gummischlauch; *E* = Membranstapel; *F* = Plexiglasdeckel; *G* = Thermometer

Die für die Einstellung des quasi-stationären Zustandes erforderliche Zeit t_a ist gegeben durch[17]

$$t_a \approx d^2/2\,\mathrm{D}$$

(d = Dicke des Membranstapels, D = integraler Interdiffusionskoeffizient).

Sie liegt in der Größenordnung eines Tages. Die Messungen wurden erst nach Verstreichen von $2\,t_a$ vorgenommen.

Wegen der Bevorzugung von Sr^{++} gegenüber Na^+ durch den Austauscher (vgl. Abb. 1) ist das System Na^+/Sr^{++} besonders empfindlich gegen eine Vergiftung der *NaCl*-Lösung durch Sr^{++}. In diesem Fall wurde die *NaCl*-Lösung durch Zusatz eines mit Na^+ beladenen Austauschers „gepuffert", der eindringende Sr^{++}-Ionen durch Ionenaustauscher wegfing. Beim Erneuern der Lösungen wurde auch der Austauscher ersetzt.

[17] F. Helfferich, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 947.

III. Diskussion

a) Voraussetzungen

Die in Abschnitt I genannten Voraussetzungen sind weitgehend erfüllt:

1. Die Konzentration der Anionen im Austauscher liegt in den Systemen Na^+/H^+ und Na^+/K^+ unter 3% der Gegenionenkonzentration, im System Na^+/Sr^{++} unter 5%. Damit verschwindet der Gradient des elektrochemischen Potentials der Anionen im System Na^+/K^+ fast vollständig und liegt in den anderen Systemen unter 2% desjenigen der Gegenionen. Die Voraussetzung $\Phi_{Cl} = 0$ kann damit als hinreichend gut erfüllt angesehen werden.
2. Die Lösungen wurden so häufig erneuert, daß die Abweichungen von den Randbedingungen der Integration ($x = 0$, $\bar{\gamma}_{Na} = 1$ und $x = d$, $\bar{\gamma}_{Na} = 0$) weniger als 2% der Gesamt-Gegenionenkonzentration betrugen. Voraussetzung 2 ist damit innerhalb der Meßgenauigkeit erfüllt.
3. Die kräftige Spülung der Membranoberflächen reduziert die Dicke δ der anhaftenden Nernstschen Flüssigkeitsfilme auf weniger als 10^{-3} cm. Damit ist in jedem Fall $\overline{DC}\,\delta/DCd < 0{,}003$. Der durch Film-Kinetik verursachte Fehler liegt folglich unter 1%[18].
4. Der Transport von Wasser durch die Membran kann nicht ausgeschlossen werden. Die Differenz der Aktivitäten des Wassers in beiden Lösungen ist zwar sehr gering, jedoch bewirkt das Diffusionspotential in der Membran einen Transport von Porenlösung[19]. Die Größe des dadurch verursachten Fehlers hängt im wesentlichen vom Strömungswiderstand der Membran ab. Die gute Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Profile scheint jedoch die Vernachlässigung dieser Erscheinung zu rechtfertigen.
5. Der quasi-stationäre Zustand war bei den Messungen mit Sicherheit erreicht (vgl. Abschnitt II d).

Die in früheren Arbeiten gemachten Voraussetzungen über die Konstanz der Gesamt-Gegenionenkonzentration $\overline{C}$ und der Diffusionskoeffizienten gehen in (1.6), (1.9) und (1.10) nicht mehr ein.

---

[18] F. Helfferich, Z. physik. Chem. Neue Folge **4** (1955) 386.

[19] R. Schlögl, Z. physik. Chem. Neue Folge **3** (1955) 73.

b) Berechnung der Profile, Flüsse und Potentiale

Die Messung der Diffusionskoeffizienten gibt wegen der großen Streuung der Werte kein klares Bild von der Abhängigkeit des Verhältnisses $\overline{D}_{Na}/\overline{D}_B$ von $\bar{\gamma}_{Na}$. Eine Berücksichtigung dieser Abhängigkeit erscheint daher nicht gerechtfertigt. Für die Auswertung wurden verwendet:

$$\overline{D}_H/\overline{D}_{Na} = 6{,}1 \qquad \overline{D}_{Na} = 4{,}0 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{cm^2\ sec^{-1}}$$
$$\overline{D}_K/\overline{D}_{Na} = 1{,}15 \qquad \overline{D}_{Na} = 4{,}0$$
$$\overline{D}_{Na}/\overline{D}_{Sr} = 7{,}0 \qquad \overline{D}_{Na} = 3{,}4$$

Im System Na^+/H^+ kann in guter Näherung $d\ln K/d\bar{\gamma}_{Na} = 0$ gesetzt werden. Gleichzeitig ist $\overline{C}$ praktisch unabhängig von $\bar{\gamma}_{Na}$. Damit können das Profil $\bar{\gamma}_{Na}(x)$ nach (1.10b) und der Interdiffusionsfluß Φ_{Na} nach (1.9b) berechnet werden.

Im System Na^+/K^+ ist $d\ln K/d\bar{\gamma}_{Na} = 0{,}6 = \text{konst.}$ Da jedoch $\overline{C}$ von $\bar{\gamma}_{Na}$ abhängt, ist eine explizite Integration von (1.9) nicht möglich. Zur Berechnung des Profil wurde x/d nach (1.10) durch graphische Integration der Funktion $G(\bar{\gamma}_{Na})$ ermittelt. Der Interdiffusionsfluß ergibt sich aus (1.9).

Derselbe Weg wurde für das Ionenpaar Na^+/Sr^{++} eingeschlagen. Die erforderlichen Werte für $d\ln K/d\bar{\gamma}_{Na}$ wurden durch graphisches Differenzieren aus Abb. 2 ermittelt.

Die Messung des Potentials führt nicht zum Membranpotential E_M (Potentialdifferenz zwischen beiden Lösungen), sondern zum Potential E_Z der Zelle:

$$Ag/AgCl/\text{Lösung } ACl/\text{Membran}/\text{Lösung } BCl/AgCl/Ag\,.$$

In das Potential der Zelle geht außer E_M die Differenz ΔE_E der Elektrodenpotentiale ein: $E_Z = E_M + \Delta E_E$. $\Delta E_E = \ln (f''_{Cl}/f'_{Cl})$. Nach Addition von ΔE_E zu (1.6) tritt auf der rechten Seite an Stelle des letzten Terms der Ausdruck

$$\frac{z_A + 1}{z_A} \ln f'_{ACl} - \frac{z_B + 1}{z_B} \ln f''_{BCl}\,.$$

Einzelaktivitätskoeffizienten in den wäßrigen Phasen treten in der Beziehung für das Potential E_Z der Zelle also nicht auf. Der zweite und vierte Term in (1.6a) enthalten jedoch noch Einzelaktivitätskoeffizienten im Austauscher, über die die Messungen keine Auskunft geben. Bei der

Berechnung des theoretischen Potentials der Zelle ist für $(\bar{f}'_A)^{z_B}/(\bar{f}'_B)^{z_A}$ ein Mittelwert der Gleichgewichtskonstanten $K = (\bar{f}_A)^{z_B}/(\bar{f}_B)^{z_A}$ eingesetzt und der die Überführungszahlen enthaltende Term vernachlässigt worden. Die Gleichung für das Potential der Zelle gewinnt damit folgende Gestalt:

$$E_Z \approx \frac{RT}{F}\left[\frac{\overline{D}_B - \overline{D}_A}{\overline{D}_A z_A - \overline{D}_B z_B} \ln \frac{\overline{D}_B z_B}{\overline{D}_A z_A} + \frac{z_A - z_B}{z_A z_B} \ln \frac{\overline{C}}{C} - \frac{1}{z_A z_B} \ln K + \frac{z_A + 1}{z_A} \ln f'_{ACl} - \frac{z_B + 1}{z_B} \ln f''_{BCl}\right]. \qquad (2.2)$$

Die in Tab. 4 angegebenen Potentiale wurden nach dieser Gleichung berechnet[20]. Eine quantitative Übereinstimmung zwischen

Tabelle 4. *Vergleich der theoretischen und experimentellen Interdiffusionsflüsse und Potentiale*

Ionenpaar	Φ_{Na} Mol cm^{-2} sec^{-1}		E_z mV	
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
Na^+/H^+	$12{,}5 \cdot 10^{-9}$	$12 \cdot 10^{-9}$	− 46,7	− 43,5
Na^+/K^+	6,1	5,9	− 13,7	− 15,1
Na^+/Sr^{++}	1,71	1,4	+ 11,2	+ 6,9

theoretischen und experimentellen Werten ist angesichts der getroffenen Vereinfachungen nicht mehr zu erwarten, vor allem nicht für Na^+/Sr^{++}, da hier das Potential durch eine Differenz großer Zahlen gegeben ist.

c) Vergleich der theoretischen und experimentellen Werte

In Tab. 4 und Abb. 4, 5 und 6 sind den berechneten Profilen, Flüssen und Potentialen die experimentell gefundenen gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist durchweg befriedigend, bei den Profilen sogar überraschend gut. Die Versuche bestätigen die Voraussagen, die aus den Nernst-Planckschen Gleichungen entwickelt worden sind[9].

Im Vergleich mit früheren Anschauungen ist besonders das Verhalten der Ionenpaare Na^+/H^+ und Na^+/K^+ aufschlußreich. Nach Sollner[2, 5, 7] und Wyllie[4] hat die Membran in bi-ionischen Sytemen

[20] Die mittleren Aktivitätskoeffizienten wurden entnommen aus R. A. Robinson und R. H. Stokes, „Electrolyte Solutions", Academic Press, New York 1955.

dieselbe Gegenionenzusammensetzung wie im Gleichgewicht mit einer Mischung gleicher Volumina der Lösungen AX und BX. Im Falle Na^+/H^+ weicht die Gleichgewichtskonstante K praktisch nicht von eins ab; die Membran sollte daher etwa gleichviel Na^+ und H^+ ent

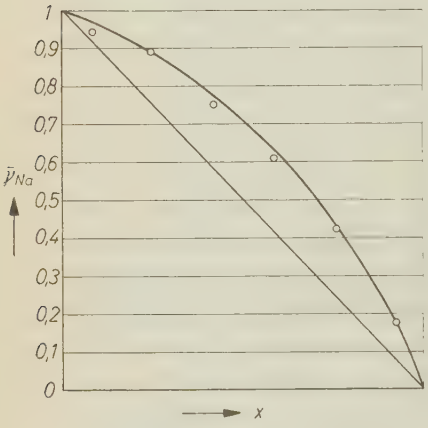


Abb. 4

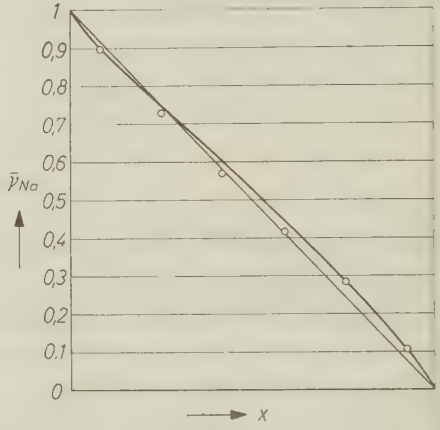


Abb. 5

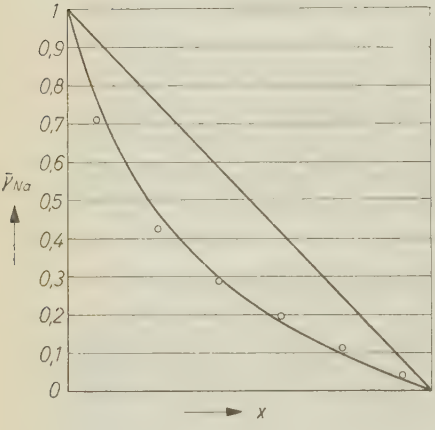


Abb. 6

Abb. 4. Konzentrationsprofil von Na^+ in der Membran zwischen Lösungen von $NaCl$ und HCl. Die ausgezogene Kurve ist nach (1.10b) berechnet; die Kreise geben die experimentellen Meßpunkte an

Abb. 5. Konzentrationsprofil von Na^+ in der Membran zwischen Lösungen von $NaCl$ und KCl. Die ausgezogene Kurve ist nach (1.10) berechnet; die Kreise geben die experimentellen Meßpunkte an

Abb. 6. Konzentrationsprofil von Na^+ in der Membran zwischen Lösungen von $NaCl$ und $SrCl_2$. Die ausgezogene Kurve ist nach (1.10) berechnet; die Kreise geben die experimentellen Meßpunkte an

halten. Tatsächlich reichert die Membran aber das langsamere Ion Na^+ gegenüber H^+ in hohem Maße an (Abb. 4). Im Falle Na^+/K^+ liegt die Gleichgewichtskonstante zwischen 1,2 und 1,85; nach den früheren Anschauungen sollte die Membran also K^+ gegenüber Na^+ anreichern. Das experimentelle Profil (Abb. 5) zeigt, daß das nicht der Fall ist. Vielmehr kommt die für $d\ln K/d\bar{\gamma}_A > 0$ aus den Ionenbewegungs-

gleichungen vorausgesagte S-Form des Profils deutlich zum Ausdruck. Die Messungen ergeben demnach eindeutig, daß die Verteilung der Ionen in der Membran nicht vom Absolutwert der Gleichgewichtskonstanten K, sondern vom Verhältnis der Diffusionskoeffizienten $\overline{D}_A/\overline{D}_B$ und von $d\ln K/d\bar{\gamma}_A$ bestimmt wird. Damit darf die Anwendbarkeit des NERNST-PLANCKschen Ansatzes, und zwar auch für Gegenionen unterschiedlicher Wertigkeit, als erwiesen gelten.

IV. Experimentelle Angaben

a) Lösungen

Alle Lösungen wurden hergestellt aus Merck-Reagentien p. a. (*HCl*, *NaCl* und *KCl*) bzw. purissimum ($SrCl_2$). Titerkontrolle durch Titration von Cl^- nach VOLHARD mit n/10 $AgNO_3$ und n/10 NH_4SCN.

b) Membranherstellung

Die nach einer Vorschrift von G. MANECKE[11] hergestellte Kondensationsmischung aus Phenolsulphonsäure und wäßrigem Formaldehyd wird bei 60 bis 65° bis zur honigartigen Konsistenz vorkondensiert (ca. 20 Minuten). Zur Herstellung einer Membran wird die vorkondensierte Mischung in einem PERTINAX-Rahmen von 0,1 cm Dicke und 2,5 cm Bohrung eingegossen, der auf einer ebenen Glasplatte liegt. Anschließend deckt man den Rahmen mit einer zweiten Glasplatte ab und klammert die Platte mit Fahrradklammern zusammen. Die Membran wird bei 70 bis 75° im elektrischen Ofen bis zur gewünschten Vernetzung auskondensiert (ca. 2 Stunden). Nach dem Entfernen der Glasplatten und Wässern der Membranen lassen sich diese leicht aus den Rahmen entfernen.

Die Membranen werden in Wasser gequollen und anschließend sechsmal abwechselnd mit 1 n *HCl* und 1 n *NaCl* behandelt. Sie werden gründlich gewaschen und unter 0,1 n *NaCl* aufbewahrt. Zusatz eines Tropfen Thymol verhindert Pilzwachstum.

Zu den Versuchen wurden Membranen verwendet, die ein halbes Jahr gealtert waren und in Festionenkonzentration und Wassergehalt möglichst genau untereinander übereinstimmten.

c) Bestimmung der Konzentrationen in der Membran

Zur Gleichgewichtseinstellung mit einer bestimmten Lösung wird die Membran in ca. 40 ml Lösung gelegt; die Lösung wird alle 2 Stunden,

insgesamt achtmal, erneuert. Die zuletzt verwendete Lösung wird auf Konzentrationsänderungen während der Berührung mit der Membran geprüft. Die Membran wird mit Filterpapier von anhaftender Lösung befreit und in ca. 30 ml 0,8 n *HCl* gegeben; die *HCl*-Lösung wird alle 2 Stunden insgesamt siebenmal erneuert; die zuletzt verwendete *HCl*-Lösung wird auf Abwesenheit von Metall-Kationen geprüft. Die gesammelten *HCl*-Abgüsse werden auf 250 ml aufgefüllt und der Gehalt an Na^+, K^+ bzw. Sr^{++} im Flammenphotometer (Präzisions-Spektralphotometer nach Dr. Zoellner, Gebr. Netzsch, Selb/Obb.) bestimmt. Die Verwendung entsprechender Eichlösungen schaltet die Störung der Bestimmung durch H^+ und bei K^+ und Sr^{++} durch Na^+ aus. Genauigkeit der Bestimmung: $Na^+ \pm 1\%$, $K^+ \pm 3\%$, $Sr^{++} \pm 4\%$.

Bestimmung der H^+-Ionenkonzentration in der Membran ist durch Verdrängen der H^+-Ionen mit Na^+ und acidimetrische Titration möglich. Diese Bestimmung ist ungenau (Fehler $\pm 5\%$) und wurde nur auf die Membran im Gleichgewicht mit 0,1 n *HCl* angewandt.

Zur Bestimmung der Festionenkonzentration wird die mit Na^+ beladene Membran mit 4 l aqua dest. ausgewaschen (ca. 10 Stunden) und anschließend Na^+ nach oben angegebener Vorschrift verdrängt und bestimmt.

d) Wassergehaltbestimmung

Die Membranen zerspringen beim Trocknen. Zwar ist unter den gewählten Bedingungen die Trocknung reversibel, jedoch benötigt das Aufquellen bis zum ursprünglichen Zustand Wochen. Außerdem bereitet es Schwierigkeiten, anhaftende Lösung von den kleinen Splittern einmal getrockneter Membranen zu entfernen. Deshalb wurde folgender Weg eingeschlagen, an ein und derselben Membran sämtliche Wassergehalte zu bestimmen:

An einer gegebenen Membran wird zunächst deren Gehalt N an Festionen (in Mol) nach c) bestimmt, anschließend ihr Gehalt N_{BX} an Coionen im Gleichgewicht mit 0,1 n *NaCl*, *KCl*, *HCl* und $SrCl_2$. Die Membran wird in allen Beladungszuständen (im Gleichgewicht mit 0,1 n Lösung und nach Auswaschen) gewogen. Nun wird die mit Na^+ beladene, ausgeswaschene Membran bei 60° C im Vakuum (2 bis 5 mm *Hg*) über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (ca. 10 Tage). Der Wassergehalt der ausgewaschenen, Na^+-beladenen Membran ergibt sich unmittelbar aus

$$100\left(1 - \frac{\text{Gewicht } Na \text{ trocken}}{\text{Gewicht } Na \text{ gequollen}}\right) = \text{Wassergehalt (Gew.-\%)}.$$

Der Wassergehalt für die mit 0,1 n BX im Gleichgewicht befindliche Membran ist gegeben durch

$$100\left(1 - \frac{\text{Trockengewicht } Na\ (\text{g}) + N\ (MG_B - 23)\ (\text{g}) + N_{BX}\ (MG_{BX})\ (\text{g})}{\text{Gewicht } B \text{ gequollen (g)}}\right)$$

(MG = Molekular- bzw. Atomgewicht).
Für die ausgewaschenen Membranen ist $N_{BX} = 0$.
Genauigkeit der Bestimmung: Na^+ ± 0,2 %, K^+, Sr^{++} 0,4 %.

e) Messung der Selbstdiffusionskoeffizienten

Die Membran wird zwischen zwei identische Lösungen gewünschter Zusammensetzung eingespannt. Der einen Lösung („Primärlösung") wird ein radioaktiver Indikator des betreffenden Ions zugesetzt. Sobald der quasi-stationäre Zustand in der Membran erreicht ist, wächst die Radioaktivität in der anderen Lösung („Sekundärlösung") linear mit der Zeit an. Durch Entnehmen von Proben aus der Sekundärlösung in Zeitabständen Δt kann das Anwachsen der Radioaktivität $\Delta(C_i)''$ verfolgt und der Selbstdiffusionskoeffizient der indizierten Ionensorte ermittelt werden. Er ist gegeben durch

$$\overline{D}_i = \frac{\Delta\,(C_i^*)''\ C_i\ V''\ d}{\Delta\, t\, \overline{C}_i\, (C_i^*)'\ q}$$

Indices ′ und ″ beziehen sich auf Primär- bzw. Sekundärlösung.

Die wegen der Entnahme und des Abklingens der Radioaktivität und der Sättigung der Membran erforderlichen Korrekturen sind an anderer Stelle angegeben[21].

Diffusions-Apparatur (siehe Abb. 7)

An das in der Aufsicht quadratische Primärgefäß (200 ml Inhalt, 75 mm äußere Seitenlänge, 70 mm Höhe und 10 mm Wandstärke; Material Plexiglas) können vier rechteckige Sekundärgefäße (Inhalt etwas mehr als 100 ml, 5 mm Wandstärke) geschraubt werden (Schraubvorrichtung in der Abb. 7 nicht eingezeichnet). Zwischen

[21] F. Helfferich, Diplomarbeit, Göttingen 1952.

Primärgefäß und Sekundärgefäßen werden die Membranen eingespannt, so daß gleichzeitig vier Membranen unter den gleichen Bedingungen untersucht werden können (siehe auch weiter unten).

Primärgefäß und Sekundärgefäße sind durch Schrauben mit einem 10 mm starken Plexiglasdeckel verbunden, der die Rührvorrichtung

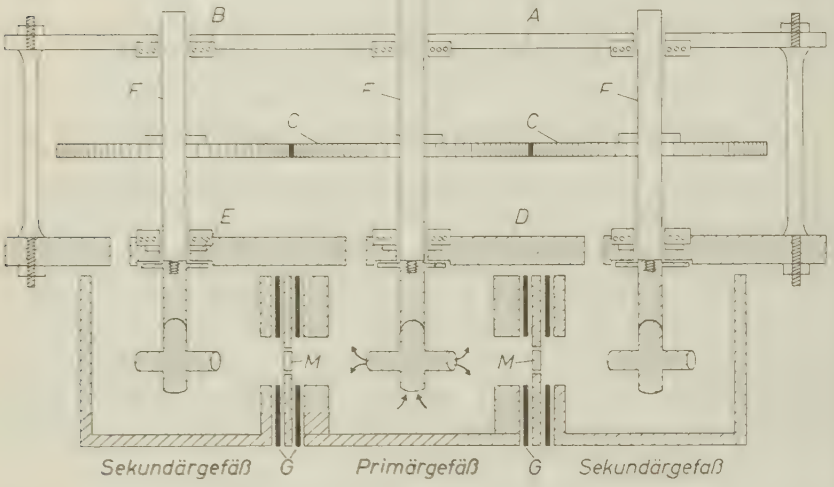


Abb. 7. Querschnitt der Diffusions-Apparatur
A = Bondurkreuz; B = Kugellager; C = Zahnräder; D = Plexiglasdeckel E = Simmering; F = Stahlwelle; G = Gummidichtung; M = Membran

und Durchbohrungen zur Flüssigkeitsentnahme trägt. Gummischeiben zwischen Deckel und Gefäßen verhindert auch bei heftiger Rührung ein Überspritzen.

Die Lösung jedes der Gefäße wird mit hohl ausgearbeiteten, kreuzförmigen Turbo-Rührern aus Plexiglas intensiv durchmischt. Die Rührer sitzen abschraubbar an Stahlwellen, die in je zwei Pendelkugellagern geführt werden. Fünf der insgesamt 10 Kugellager sind direkt in den Deckel eingebaut und gegen die Lösung durch Simmeringe und an den Plexiglas-Rührern angebrachte Scheiben geschützt. Ein mit vier Stahlbolzen an dem Deckel befestigtes Bondur-Kreuz trägt die anderen fünf Lager.

Die Welle des Primärgefäß-Rührers wird direkt, durch ein Stück Druckschlauch elastisch gekuppelt, mit einem Papst-Synchron-Motor

angetrieben. Je ein Pertinax-Zahnrad auf jeder Welle sorgt für synchronen Antrieb der Sekundärgefäß-Rührer. Die Zahnräder sind auf den Wellen verstellbar angebracht, so daß die Rührung eines Sekundär-Gefäßes unabhängig von den anderen Gefäßen wahlweise abgeschaltet werden kann. Die Apparatur taucht während der Messung bis an den Deckel in die Thermostatenflüssigkeit ein. Um einen genügend raschen Wärmeaustausch zu ermöglichen, besitzen alle Gefäße nur einen 1 mm starken Plexiglasboden. Temperaturkontrolle durch ein Thermometer im Primärgefäß; Temperaturdifferenzen zwischen den Gefäßen sind kleiner als 0,1 °C.

Die Apparatur kann ohne großen Aufwand in sämtliche Einzelteile zerlegt werden, ein Vorteil, der sich bei der Beseitigung radioaktiver Verunreinigungen sehr bemerkbar macht.

Hartnäckiges Anhaften von Radioaktivität an den Gefäßwandungen oder an anderen Teilen der Apparatur wurde nur im Fall des Sr^{90} (bzw. Y^{90}!) beobachtet und zwang dazu, einmal mit Sr^{90} in Berührung gekommene Teile und Geräte zu entfernen. Bei den anderen Isotopen genügte gründliches Wässern oder Ausspülen mit konzentrierten Salzlösungen zur völligen Beseitigung der Radioaktivität.

Für diese Versuche wurden jeweils zwei Membranen von 3,8 mm Durchmesser ausgestanzt und in zwei 2 mm dicke Plexiglasscheiben eingequollen, und diese zwischen die Gefäße gespannt. Doppelbestimmungen erwiesen sich im allgemeinen als ausreichend, so daß auf Vierfachbestimmungen verzichtet werden konnte.

Ionenpaar Na^+/K^+

Indikatoren Na^{22} (Halbwertszeit 2,8 a) und K^{42} (Halbwertszeit 12,4 h). Herstellung der aktiven Primärlösung: Eine eingewogene Menge $(K^{42})_2CO_3$ (spezifische Aktivität 2,3 mC/g) wird mit HCl abgeraucht, in Wasser aufgenommen und mit KOH genau neutralisiert. Na^{22} (trägerfrei) sowie inaktives $NaCl$ und KCl bis zur gewünschten Konzentration werden zugesetzt. Einsätze 1,5 mC K^{42} und 100 μC Na^{22}. Nachdem die Meßzelle die Temperatur des Thermostaten angenommen hat, wird die inaktive Primärlösung durch die aktive ersetzt. Entnahmen aus der Sekundärlösung (in ca. 15 Minuten Abstand) liefern $\Delta(C_i^*)''/\Delta t$, Entnahmen aus der Primärlösung während des Versuchs und nach Versuchsende $(C_i^*)'$. Versuchsdauer 2 Stunden. Bestimmung von $\overline{C}_i$ nach 4c) (Flammenphotometer), von d und q mit Mikrometerschraube. Entnommen wurden jeweils 15 ml. Je 5 ml hier-

von wurden in Präparategläser pipettiert und ihre Radioaktivität im Scintillationszähler (P 20 W, Bohrlochkristall, Tracerlab) mit einem 1000-Scaler (Tracerlab) gemessen, und zwar einmal während des Versuchs und zum zweitenmal nach 10 Tagen. Bei der zweiten Messung ist K^{42} praktisch vollständig abgeklungen. Diese Messung liefert somit C^*_{Na}. Abziehen dieses Meßwerts von der Radioaktivität der ersten Messung liefert C^*_K.

Ionenpaar Na/Sr

Gleichzeitige Messung von $\overline{D}_{Na}$ und $\overline{D}_{Sr}$ analog dem Na/K-Doppeltracerversuch ist aus meßtechnischen Gründen nicht zweckmäßig. Von den in Frage kommenden Strontium-Isotopen steht das Sr^{90} (Halbwertszeit 20 a) im radioaktiven Gleichgewicht mit Y^{90} (Halbwertszeit 2,5 d). Beide Isopoten sind reine β-Strahler. Wegen der wesentlich höheren β-Energie des Y^{90} (2,2 MeV) gegenüber der des Sr^{90} (0,53 MeV) wird von einer Mischung beider Isotopen praktisch ausschließlich das Y^{90} in der uns zur Verfügung stehenden Meßanordnung erfaßt. Während des Versuchs findet eine Trennung der beiden Atomarten statt, wobei das Strontium als zweitwertiges Ion die Membran rascher durchwandert als das dreiwertige Yttrium. Das in die Sekundärseite diffundierte Strontium ist daher zunächst Y^{90}-frei, bildet aber entsprechend seinem Zerfall ständig Y^{90} nach. Damit bleibt die Sr- bzw. Y-Aktivität einer dem Sekundärgefäß entnommenen Probe zeitlich nicht konstant und erschwert im Fall eines Na/Sr-Doppeltracer-Versuchs die genaue Bestimmung der Na-Aktivität. Die Verwendung des an sich besser geeigneten β-Strahlers Sr^{89} (Halbwertszeit 55 d, 1,46 MeV), der in stabiles Y^{89} zerfällt, war nicht möglich, da von diesem Isotop nur zu geringe spezifische Aktivitäten zur Verfügung stehen.

Darüberhinaus wird der Vorteil der gleichzeitigen Bestimmung der Diffusionskoeffizienten zweier Ionen immer dann fraglich, wenn sich die Diffusionskoeffizienten erheblich voneinander unterscheiden; in diesem Fall ist der Anlaufvorgang für das langsamere Ion noch nicht beendet, während bereits für das schnellere Ion die Sekundärseiten-Aktivität gegenüber der Primärseiten-Aktivität nicht mehr vernachlässigt werden kann. Man muß dann entweder rechnerische Korrekturen anbringen, oder für jedes Ion zeitlich getrennt Proben entnehmen. Da jede Entnahme einen Entnahme-Fehler mit sich bringt und sich diese Fehler addieren, bedeutet das eine erhöhte Unsicherheit in der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten des langsameren Ions.

Man kann diese Schwierigkeiten durch Verwendung eines Differential-Amplituden-Diskriminators umgehen, mit dessen Hilfe die verschiedenen Isotope ohne Flüssigkeits-Entnahmen auf Grund der verschiedenen Impulshöhen im Szintillationszähler oder Proportional-Zählrohr nebeneinander gezählt werden können; der Diskriminator gestattet auch die Verwendung zweier oder mehrerer Isotope ähnlicher Halbwertszeit, vorausgesetzt, daß sich die Energien der Strahlung hinreichend unterscheiden.

Da ein solches Gerät nicht zur Verfügung stand, wurde auf die Durchführung eines Doppeltracer-Versuchs verzichtet und die Diffusionskoeffizienten einzeln bestimmt.

Indikatoren Na^{22} und Sr^{90}; beide Indikatoren stehen trägerfrei zur Verfügung. Einsätze je 80 Mikrocurie Na^{22} und 1 mC Sr^{90}. Versuchsdauer 4 Stunden bei Na; 2 bis 3 Stunden bei Sr. Bestimmung von $\overline{C}_i$ durch radioaktive Messung nach Gleichgewichtseinstellung der Membran mit Primärlösung und Verdrängen der Kationen durch 4 n HCl. Die Radioaktivität von Sr^{90} wurde erst 20 Tage nach dem Versuch gemessen; innerhalb dieser Zeit hat sich das radioaktive Gleichgewicht mit Y^{90} (Halbwertszeit 2,5 Tage) wieder eingestellt. Sonst Messung wie oben.

Film-Kinetik wurde durch sorgfältige Vorversuche[22] ausgeschlossen Genauigkeit der Bestimmung: Absolutwerte $\overline{D}_i \pm 10\,\%$, Relativwerte $\overline{D}_{Na}/\overline{D}_K \pm 5\,\%$, $\overline{D}_{Na}/\overline{D}_{Sr} \pm 10\,\%$.

f) Messung der Membranleitfähigkeit

Die Membran wird mit 0,1 n $NaCl$ bzw. HCl ins Gleichgewicht gebracht und in eine von G. Manecke beschriebene Leitfähigkeitszelle eingespannt. (Verwendet wurde ein 1000 Hz Sender und eine Scheinwiderstandsmeßbrücke der Firma Siemens u. Halske.) Die Differenz der Widerstandsmessung der Zelle mit und ohne Membran ergibt den Membranwiderstand.

Genauigkeit der Bestimmung: Absolutwerte $\varkappa_i \pm 10\,\%$, Relativwerte $\varkappa_{Na}/\varkappa_K \pm 3\,\%$.

g) Messung der Konzentrationsprofile, Potentiale und Interdiffusionsflüsse

Die Apparatur und die Messungen sind in Abschnitt 2d und Abb. 3 beschrieben.

[22] H. D. Ocker, Diplomarbeit, Göttingen 1956.

Ionenpaar Na^+/H^+: Versuchsdauer 38 Stunden; Erneuern der Lösungen anfangs alle 3 Stunden, gegen Versuchsende alle 50 Minuten. Ionenpaar Na^+/K^+: Versuchsdauer 49 Stunden; Erneuern der Lösungen anfangs alle 4 Stunden, gegen Versuchsende alle 2 Stunden. Ionenpaar Na^+/Sr^{++}: Versuchsdauer 61 Stunden; Erneuern der Lösungen $NaCl$ anfangs alle 2 Stunden; gegen Versuchsende alle 30 Minuten. $SrCl_2$ anfangs alle 4 Stunden, gegen Versuchsende alle 30 Minuten. Die $NaCl$-Lösung wurde durch 5 g Na^+-beladenen Kationenaustauscher gepuffert.

Der Fluß wird durch Entnahmen aus der Lösung BX und Bestimmung von C_{Na} im Flammenphotometer ermittelt. Er ist gegeben durch

$$\Phi_{Na} = \frac{\Delta\, C''_{Na}\, V''}{\Delta\, t\, q} \quad (\text{Index}'' \text{ bezieht sich auf die Lösung } BX).$$

Genauigkeit der Flußmessung: $Na^+/H^+ \pm 3\,\%$, Na^+/K^+ und Na^+/Sr^{++} $\pm 5\,\%$.

Die Potentialmessung ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden[8]. Genauigkeit $\pm$ 1 mV.

Die Messung der Ionenkonzentrationen in den einzelnen Membranscheiben wird nach Abbau der Zelle gemäß 4c) durchgeführt. Bei den Ionenpaaren Na^+/K^+ und Na^+/Sr^{++} wurden die Konzentrationen beider Gegenionen bestimmt, beim Ionenpaar Na^+/H^+ nur $\overline{C}_{Na}$.

h) Die Messungen nach 2c und d wurden bei 25 $\pm$ 0,2 °C vorgenommen, die Bestimmung der Austauschisothermen nach 2b bei 25 $\pm$ 3 °C.

Wir danken Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer für seine Anteilnahme und rege Förderung und Herrn Dr. R. Schlögl für zahlreiche wertvolle Hinweise und Diskussionen. Die Membranen wurden von Herrn K. Ernst hergestellt, der außerdem einleitende orientierende Messungen durchführte.

Symbole

C_i	Konzentration der Teilchensorte i (Mol/l)
C	Gesamtkonzentration der Kationen, definiert durch (1.3)
d	Membrandicke
D_i	Diffusionskoeffizient der Teilchensorte i
D	integraler Diffusionskoeffizient
E	elektrische Potentialdifferenz
f	Aktivitätskoeffizient
F	Faraday-Zahl
K	Gleichgewichtskonstante des Ionenaustausches, definiert durch (1.8)

q	Membranquerschnitt
R	Gaskonstante
t	Zeit
t_i	Überführungszahl der Teilchensorte i, definiert durch (1.5)
T	absolute Temperatur
V	Volumen
x	Ortskoordinate senkrecht zu den Membranoberflächen
z_i	Wertigkeit des Ions i
γ_i	Äquivalentanteil des Ions i, definiert durch (1.4)
δ	Dicke des anhaftenden NERNSTschen Films
$\varkappa$	spezifische Leitfähigkeit
Φ_i	Fluß der Teilchensorte i
φ	elektrisches Potential
ψ	$\varphi F/RT$

Quergestrichene Größen beziehen sich auf des Innere der Membran. Indices A und B bezeichnen Kationen, X das Anion, i ein beliebiges Ion. Indices $'$ und $''$ bezeichnen die linke bzw. rechte Phasengrenze Membran/Lösung (Integrationsgrenzen $x = 0$ bzw. $x = d$). Index * bezieht sich auf radioaktive Konzentrationen.

Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 10, S. 236—263 (1957)

Änderung der Ultraviolett-Absorptionsspektren innermolekular polarisierter konjugierter Systeme (Merocyanine) durch Protonenaustausch mit Alkoholen als Lösungsmittel bei normaler und tiefer Temperatur

Von

DOROTHEA LAUERER[1], MAX COENEN, MAX PESTEMER und GÜNTER SCHEIBE

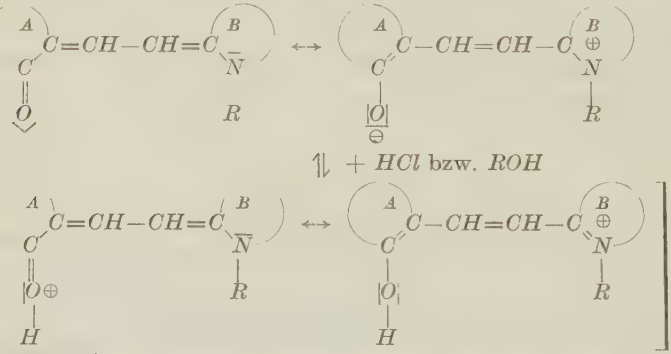
Mit 11 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 15. 9. 56)

Zusammenfassung

Merocyanine, welche als polarisierbares System den Benzolkern oder den Benzolkern in Konjugation mit Doppelbindungen zwischen einem auxochromen Substituenten (— *OH* oder — $N(CH_3)_2$) und einem antiauxochromen Substituenten (— *COOR*, — *CN*, — NO_2) eingeschlossen enthalten, zeigen in Alkohol als L. M. eine starke Veränderung ihrer Spektren beim Übergang von Zimmertemperatur zur Temperatur der flüssigen Luft, wenn gewisse Bedingungen hinsichtlich ihrer Dissoziationskonstanten und ihrer konstitutiven Fähigkeit zur Solvatbildung erfüllt sind. Bei Zimmertemperatur verhält sich dabei der Alkohol gegenüber einigen phenolischen Merocyaninen als Protonenacceptor, so daß zum Teil bereits die Banden der Phenolatform auftreten. Bei Tieftemperatur verliert der Äthylalkohol offenbar infolge seiner starken Eigenassoziation seine Eigenschaft als Protonenacceptor und wird gegenüber einigen Dimethylaminophenyl-Derivaten sogar zum Protonendonator, so daß die Spektren der Ammoniumform erscheinen.

J. HIRSHBERG, E. B. KNOTT und E. FISCHER[2] haben vor Jahresfrist gefunden, daß bestimmte Dimethinmerocyanine vom Typ

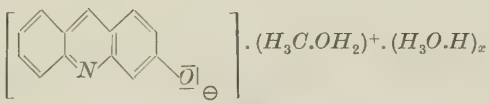


[1] DOROTHEA LAUERER, Dissertation TH. München 1955; Diplomarbeit TH. München 1954.

[2] J. HIRSHBERG, E. B. KNOTT und E. FISCHER, J. chem. Soc. [London] (1955) 3313.

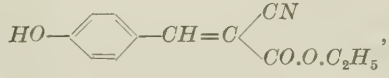
bei genügender Polarität zwischen den Kernen A und B in alkoholischer Lösung neben der längstwelligen Bande der neutralen Form auch eine kürzerwellige Bande zeigen, die der kationischen Form zugehört, welche bei Salzsäurezusatz stark erhöht wird, während Zusatz von Trimethylamin das Auftreten der längstwelligen Bande begünstigt. In diesen Fällen wirken Äthanol und stärker noch Methanol als Protonendonatoren, wobei Zusatz von Wasser die Wirkung noch erhöht.

Umgekehrt hat H. H. PERKAMPUS[3] vor kurzem gefunden, daß 3-Oxy-acridin und 3-Oxy-phenazin, sowie sein 1,2,4-Trimethylderivat, die geringere p_K-Werte als 7 haben, also relativ sauer sind, in Methanol als Lösungsmittel neben den Absorptionsbanden der unsubstituierten Form in gewissem Ausmaße bereits die Banden ihres Anions zeigen. Methanol ist hier also im Stande, in seinen Solvatkomplexen Protonen von den Molekülen der genannten Substanzen zu sich herüberzuziehen, so daß diese zum Teil als solvatisierte Anionen vorliegen, z. B. beim 3-Oxy-acridin als:



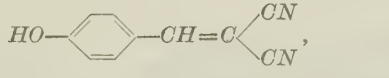
In diesem Falle fungiert also der Alkohol als Protonenacceptor.

Wir haben nun die gleiche Erscheinung bei den Kondensationsprodukten des p-Oxybenzaldehyds mit Cyanessigester:

I 

, $p_K = 7{,}89$[4]

und mit Malodinitril:

II 

, $p_K = 7{,}48$[4]

festgestellt. Abb. 1 zeigt das Absorptionsspektrum von I in Dioxan und seine starke bathochrome Verschiebung durch die Dissoziation in

[3] R. SUHRMANN und H. H. PERKAMPUS, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 743; Z. physik. Chem. Neue Folge **2** (1954) 290; H. H. PERKAMPUS, Z. physik. Chem. Neue Folge **6** (1956) 18. Weitere Beispiele von Phenolatbildung über Wasserstoffbrücken zu verschiedenen Lösungsmitteln bei: S. NAGAKURA, J. Amer. chem. Soc. **74** (1952) 5693; **76** (1954) 3070.

[4] Die p_K-Werte sind in 50 Vol-% Alkohol- 50 Vol-% Pufferlösung bestimmt worden. Vgl. S. 249.

0,1 *n*-methanolischer Natronlauge, während es in 0,1 *n*-methanolischer Salzsäure nur unwesentlich verändert wird. In Äthanol, deutlicher noch in Methanol, treten neben den Banden der neutralen Substanz auch die Banden des Anions als längerwellige Vorbanden auf.

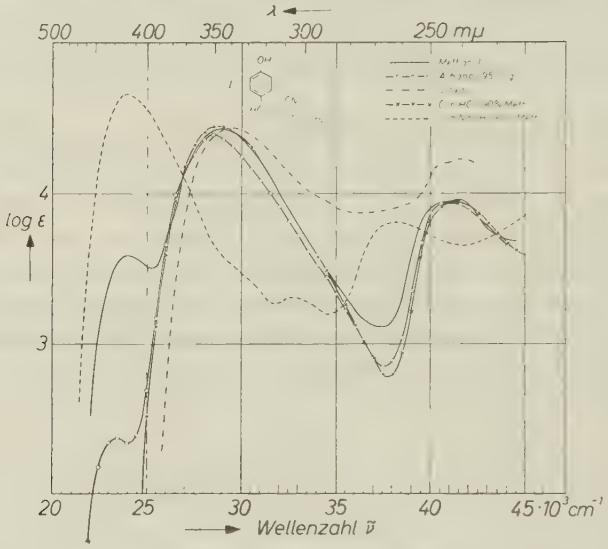


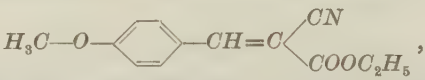
Abb. 1

Die bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden durch Dissoziation wird durch die Möglichkeit zur Verschiebung der Ladung im Anion im Sinne der Mesomerie:

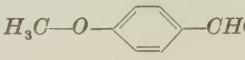


erklärt.

Der α-Cyan-(*p*-methoxy)-zimtsäureäthylester:

III 

bei dem die phenolische Hydroxylgruppe von I methyliert ist, kann kein Anion bilden und zeigt (vgl. Tabelle) daher diese starke Abhängigkeit der Absorptionsspektren vom Lösungsmittel nicht. In methanolischer Natronlauge hydrolysiert er; das Spektrum in diesem Lösungsmittel ist im wesentlichen das des Anisaldehyds:

IV 

Das Malodinitril-Derivat II, das stärker sauer ist als das Cyanessigester-Derivat I, zeigt auch die Anionbildung stärker als dieses, wie aus der größeren Intensität der langwelligen Vorbande in Abb. 2 hervorgeht.

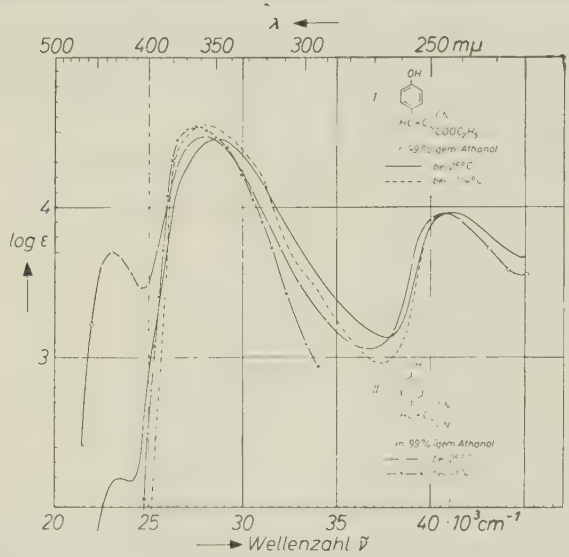
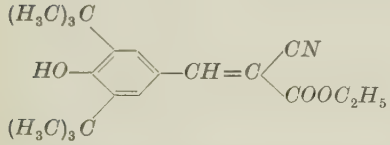


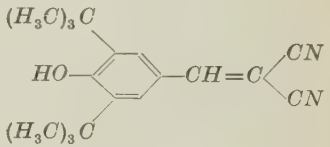
Abb. 2

Die o,o'-Di-t.-butylhomologen von I und II:



V

und



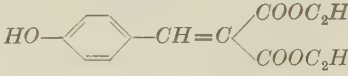
VI

zeigen dasselbe Verhalten wie I und II, nur daß die dem Anion zugehörigen Vorbanden in Äthanol bzw. Methanol etwas niedriger sind als die entsprechenden bei den nichtalkylierten Stammkörpern I und II (vgl. Tabelle). Sie sind also offenbar weniger sauer als diese. Nach C. Curran und I. S. Magee[5] ist dies dadurch zu erklären, daß die *o*-ständigen *t.*-Butylgruppen das ionisierte Sauerstoffatom des Phenolats gegen die Solvatation mit den Lösungsmittelmolekülen teilweise

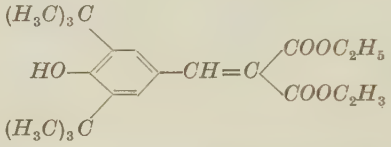
[5] C. Curran und J. S. Magee bei N. D. Coggeshall und A. S. Glessner jr., J. Amer. chem. Soc. **72** (1950) 2275.

abschirmen, so daß der Energiegewinn durch die Solvatation im ionisierten Zustand geringer ist als bei den nicht alkylierten Stammsubstanzen I und II. Zugleich stehen dadurch die einsamen Elektronenpaare des ionisierten Sauerstoffatoms in höherem Maße für die Resonanz mit dem aromatischen Molekülrest zur Verfügung, weshalb bei V und VI die der anionischen Form zugeschriebenen langwelligen Vorbanden deutlich bathochrom gegen die entsprechenden Banden von I und II verschoben sind (vgl. Tabelle).

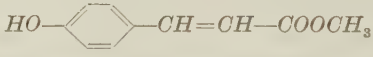
Die Kondensationsprodukte des Malonsäurediäthylesters mit *p*-Oxybenzaldehyd:

VII  , $p_K = 9{,}07$ [4],

und mit dem o,o'-Di-t.-butyl-p-oxybenzaldehyd:

VIII 

sind wesentlich weniger sauer als die entsprechenden Kondensationsprodukte des Cyanessigesters und des Malodinitrils (I, V bzw. II, VI) und zeigen in Methanol keine anionischen Vorbanden oberhalb unserer Meßgrenze von log $\varepsilon = 2$. Dies steht in Übereinstimmung mit dem aus der geringen Bandenverschiebung von M. Coenen und M. Pestemer[6] abgeleiteten Befund, daß zwei veresterte Carboxylgruppen an demselben *C*-Atom sich sterisch behindern und schwächer Elektronen anziehen (antiauxochrom) und daher auch weniger acidifizierend wirken als eine alkylierte Carboxylgruppe zusammen mit einer Nitrilgruppe. Noch weniger wirkt eine einzige veresterte Carboxylgruppe im *p*-Oxyzimtsäureester:

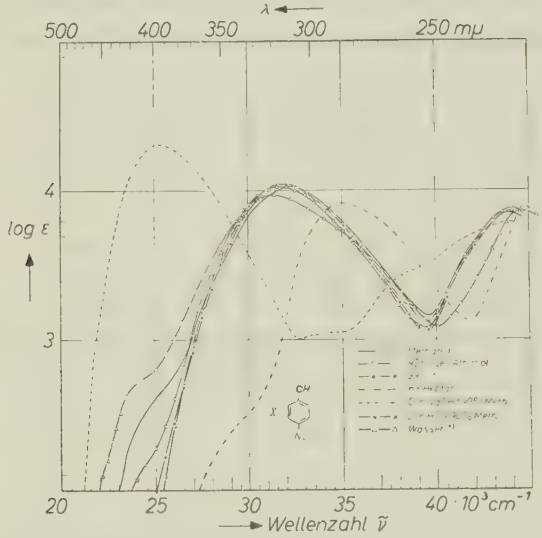
IX  , $p_K = 9{,}66$ [4],

der ebenfalls oberhalb unserer Meßgrenze von log $\varepsilon = 2$ keine Vorbande in Methanol zeigt.

Es ergibt sich also, daß die Dissoziation zum Phenolat in Alkoholen nur auftritt, wenn die phenolische Hydroxylgruppe durch ausreichend elektronen-affine Substituenten am Benzolkern (bei unseren Beispielen in *p*-Stellung) genügend stark acidifiziert ist.

[6] M. Coenen und M. Pestemer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57** (1953) 785.

Ein weiteres Beispiel für dieses Verhalten ist das *p*-Nitrophenol X, Abb. 3 ($p_K = 7{,}73$)[7], bei dem sich in der Reihenfolge 99 %iges Äthanol, 90 %iges Äthanol, Methanol und Wasser als Lösungsmittel eine Phenolatbande immer stärker ausbildet, jedoch schwächer als bei II, obwohl der p_K-Wert höher ist. Dieser ist also nicht allein maßgebend für das Auftreten der anionischen Solvatbande in Methanol, sondern auch die rein konstitutive Wechselwirkung.



* L. Dede und A. Rosenberg, Z. physik. Chem., Abt. B **67** (1934) 147.

Abb. 3

Auch beim *p*-Oxybenzoesäureäthylester:

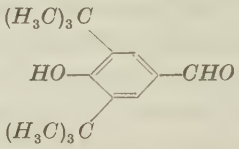
XI $HO-C_6H_4-COOC_2H_5$, $p_K = 9{,}34$[4],

tritt eine schwache aber deutliche Phenolatvorbande in Methanol auf (vgl. Tabelle), obwohl die Substanz basischer ist als VII. Beim *p*-Oxybenzaldehyd XII ($p_K = 8{,}45$) ist es nicht ganz sicher, ob es sich bei der niedrigen langwelligen Vorbande[8] um eine reine Phenolatbande handelt oder ob es eine überlagerte Carbonylvorbande ist (vgl. M. Pestemer

[7] In rein wäßriger Pufferlösung ist $p_K = 7{,}15$ nach R. A. Robinson und A. J. Biggs, Trans. Faraday Soc. **51** (1955) 901.

[8] R. A. Morton und A. L. Stubbs, J. chem. Soc. [London], **1940**, 1347.

und D. Brück, Absorptionsspektroskopie im Sichtbaren und Ultraviolett[9]). Beim o,o'-Di-t.-butyl-*p*-oxybenzaldehyd

XIII 

ist aber durch die oben besprochene Wirkung der beiden *o*-ständigen *t.*-Butylgruppen die in Methanol als Lösungsmittel auftretende Phenolatvorbande so stark bathochrom verschoben, daß sie sich von der in

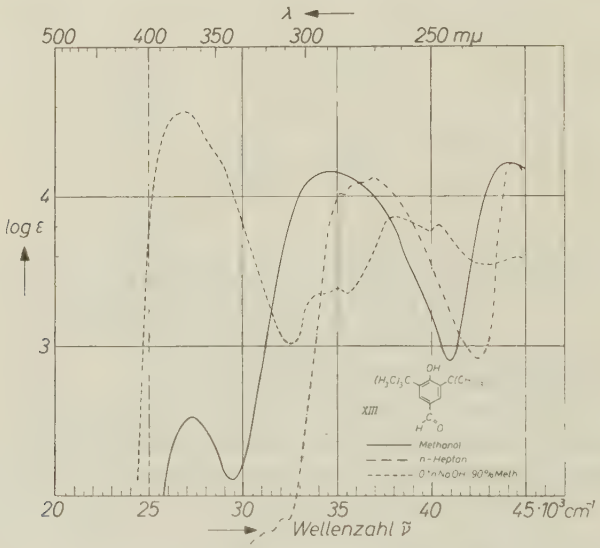


Abb. 4

Heptan als Lösungsmittel erscheinenden, sehr schwachen Carbonylvorbande deutlich absetzt, wie aus Abb. 4 zu ersehen ist.

Man könnte nun daran denken, die oben genannten sauren substituierten Phenole als Indikatoren zu verwenden, um ein Maß für die Basizität verschiedener Alkohole zu erhalten, ist doch in allen bisherigen Beispielen die Phenolatbande stets in Methanol intensiver als in Äthanol, jenes also stärker basisch als dieses. Wir haben die Spektren II und VI in verschiedenen aliphatischen Alkoholen als Lösungsmittel

[9] M. Pestemer und D. Brück, Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, 4. Auflage, Bd. III/2, S. 614, 626, 673.

aufgenommen und dabei festgestellt, daß sich diese bei II und VI nach der Intensität der Phenolatbanden in verschiedener Folge reihen. Es ist also wieder nicht ihre Basizität allein, sondern offenbar auch die durch den sterischen Aufbau bedingte, individuell verschiedene Fähigkeit zur Solvatbildung Ursache für das Auftreten anionischer Formen in den Solvatkomplexen.

Dabei spielt sicherlich die Fähigkeit der Alkoholmoleküle, mit sich selbst zu assoziieren, eine bedeutende Rolle, weil die Eigenassoziation mit der Solvatbildung konkurrieren muß. Deutlich wird dies dadurch, daß in 99%igem Äthanol bei der Temperatur der flüssigen Luft, wo dieses nach H. JAGODZINSKI[10] in langen Assoziatketten glasartig eingefroren vorliegt, die Phenolat-vorbanden von I und II nicht mehr auftreten, wie Abb. 2 zeigt. Durch die starke Eigenassoziation bei tiefer Temperatur hat also das Äthanol seine Fähigkeit, Protonen von den gelösten substituierten Phenolen I bzw. II zu übernehmen, eingebüßt.

Darüber hinaus hat sich bei der Untersuchung der Absorptionsspektren substituierter Dimethylaniline in 99%igem Äthanol als Lösungsmittel herausgestellt, daß dieses bei tiefer Temperatur in einigen Fällen sogar als Protonendonator fungieren kann.

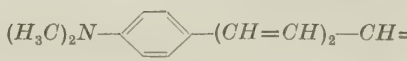
Nach M. COENEN und M. PESTEMER[6] ließen sich von den *p*-Dimethylaminophenylmerocyaninen:



$$(H_3C)_2—N—C_6H_4—(CH=CH)_n—CH=CH—CN \qquad n = 0, 1, 2$$

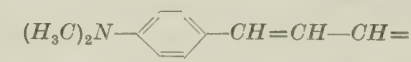
je zwei cis-trans-Isomere isolieren, die sich zwar im Schmelzpunkt beträchtlich, nicht aber in ihren Absorptionsspektren unterscheiden. Auch bei den Tieftemperaturspektren ergibt sich kein wesentlicher Unterschied zwischen den jeweiligen Isomeren, weshalb im folgenden nur je eines davon in der Abb. 5 und in der Tabelle dargestellt ist.

Bei den isomeren 1-Cyan-6-(*p*-dimethylaminophenyl)-hexatrienen (Abb. 5):

XIV 

$$(H_3C)_2N—C_6H_4—(CH=CH)_2—CH=CH—CN$$

und bei den 1-Cyan-4-(*p*-dimethylaminophenyl)-butadienen (vgl. Tab.)

XV 

$$(H_3C)_2N—C_6H_4—CH=CH—CH=CH—CN$$

[10] H. JAGODZINSKI, Z. Naturforsch. 2a (1947) 465. Vgl.: G. VOIGTLAENDER-TETZNER, Naturwissenschaften 42 (1955) 95 und Y. KAKINCHI, H. KOMATSU und S. KYOYA, J. physic. Soc. Japan 6 (1951) 321; Chem. Zentr. (1956) 9674.

ergab sich, daß die Tieftemperaturspektren eine starke, reversible Veränderung gegenüber den Spektren bei Normaltemperatur aufweisen. Aus der guten Übereinstimmung der Tieftemperaturspektren mit den Normaltemperaturspektren derselben Substanzen bei Zusatz von 1% Schwefelsäure zum Lösungsmittel muß geschlossen werden, daß in diesen Fällen der 99%ige Alkohol in glasartigem Zustand bei der

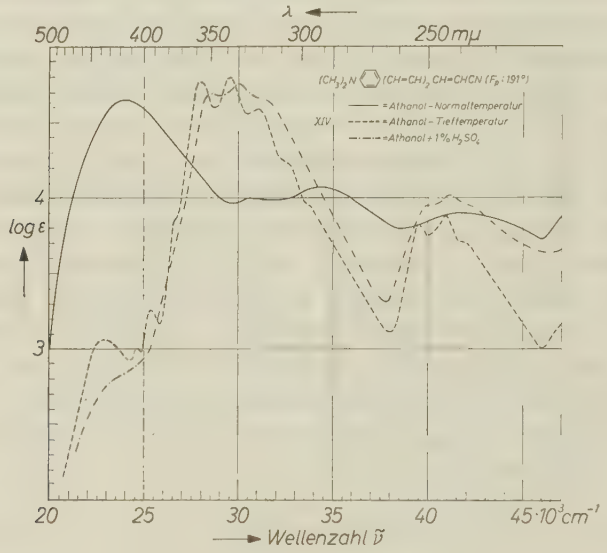
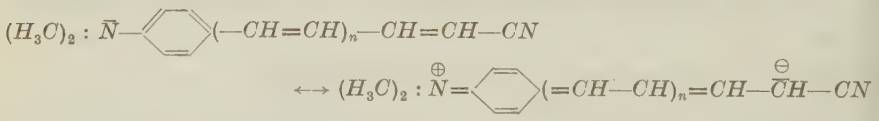
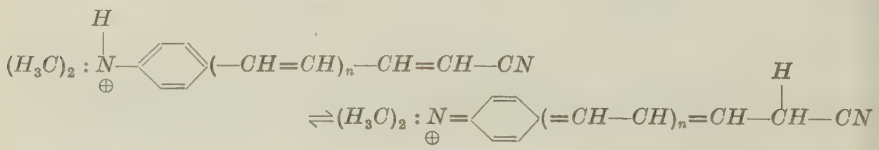


Abb. 5

Temperatur der flüssigen Luft als Protonendonator gegenüber diesen Molekülen wirkt. Die neuentstehenden Banden liegen dabei stark hypsochrom gegen die ursprünglichen verschoben. Dies ist verständlich, da die Farbe der Merocyanine durch die Mesomerie:



bewirkt wird. Wird aber durch die Aufnahme eines Protons das bewegliche Elektronenpaar blockiert:



so fällt mit der Ladungsbeweglichkeit auch die Ursache für die tiefe Farbe fort; es ist aus dem Merocyanin ein polyenartiges System geworden (vgl. M. Pestemer und D. Brück, l. c., S. 633ff.).

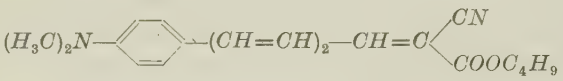
Die zu XIV und XV vinylenhomologen isomeren *p*-Dimethylaminozimtsäurenitrile (vgl. Tab.):



XVI

zeigen diese Veränderungen im Tieftemperaturspektrum nicht. Da ihre Spektren in 1%iger äthanolischer Schwefelsäure weniger stark verändert werden als die von XIV und XV, ist anzunehmen, daß XVI schwächer basisch ist als diese.

Ebenso erleidet der 1-Cyan-6-(dimethylaminophenyl)-hexatriencarbonsäurebutylester-(1)



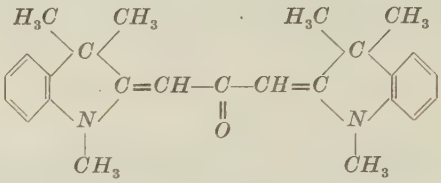
XVII

der gegenüber XIV durch die zweite acidifizierende Gruppe (die veresterte Carboxylgruppe) weniger basisch sein muß, in äthanolischer Lösung keine wesentliche Veränderung seines Spektrums beim Übergang von Zimmertemperatur zur Temperatur der flüssigen Luft.

Wiederum ist aber zu vermerken, daß die Basizität allein die beobachteten Umschläge der Absorptionsspektren nicht zu erklären vermag, sondern daß wahrscheinlich spezifische konstitutionell bedingte Solvatationsverhältnisse mit im Spiel sind. Denn auch das *p*-Dimethylanilin, das mangels acidifizierender Gruppen sicher stärker basisch ist als die Substanzen XIV und XV, zeigt keinen Umschlag in seinem Absorptionsspektrum in äthanolischer Lösung beim Übergang zur Temperatur der flüssigen Luft.

Insgesamt steht der Befund an den von uns untersuchten Substanzen, daß Alkohol bei tieferen Temperaturen nicht mehr als Protonenacceptor, sondern stärker als Protonendonator fungiert, in Übereinstimmung mit den Tieftemperaturmessungen von J. Hirshberg, E. B. Knott und E. Fischer[2] an ihren eingangs zitierten Dimethinmerocyaninen. Durch Temperaturerniedrigung ihrer äthanolischen Lösungen wird nämlich die kürzerwellige Bande des Kations auf Kosten der längstwelligen Bande der neutralen Form begünstigt. Äthanol wird also auch diesen Substanzen gegenüber bei tiefer Temperatur ein stärkerer Protonendonator als bei Zimmertemperatur.

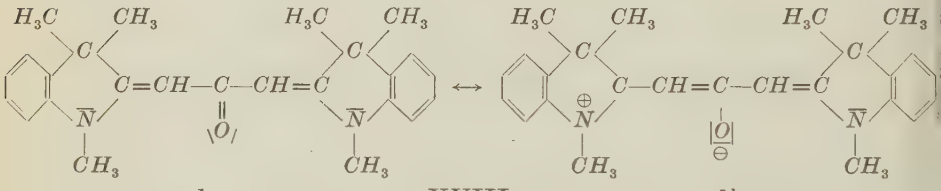
Schließlich sei in diesem Zusammenhang die Lösungsmittel-, p_H- und Temperaturabhängigkeit des Bis-(1,3,3-trimethyl-2-methylenyl-indolin)-ketons:



XVIII

besprochen. Diese Substanz ändert ihr Spektrum in 0,1 *n*-methanolischer Salzsäure bereits deutlich (Abb. 6). Die längstwellige Bande *B* in methanolischer Lösung wird durch eine noch längerwellige Vorbande *A* und durch eine kürzerwellige Hauptbande *C* ersetzt.

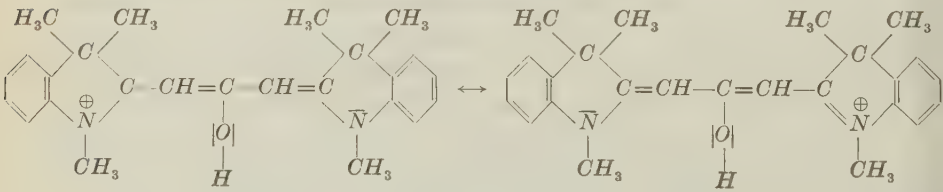
Den Einfluß der innermolekularen Polarisierung durch die Carbonylgruppe kann man so formulieren, daß eine mesomere Struktur anteilig wird, in der das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe durch Ansichziehen eines Elektrons von einem Stickstoffatom eines Indolinringes Anlaß zur Betainbildung gibt:



1a XVIII 1b

Dieser mesomeren Struktur ist die Bande *B* zuzuschreiben.

Die längstwellige Bande *A*, die sich in salzsaurer Lösung bildet, entspricht wahrscheinlich einer Form, bei der sich an den negativierten Sauerstoff der Carbonylgruppe ein Proton angelagert hat, so daß ein System mit Ladungsresonanz, ein Cyanin, entsteht:



2a XVIII 2b

Dieses Cyanin hat sein Absorptionsmaximum ($\tilde{\nu} = 20000\ \mathrm{cm}^{-1}$) zwischen dem des nicht substituierten Astraphloxins ($\tilde{\nu} = 18500\ \mathrm{cm}^{-1}$) und einem Astraphloxin, das in der Mesostellung statt der Hydroxyl-

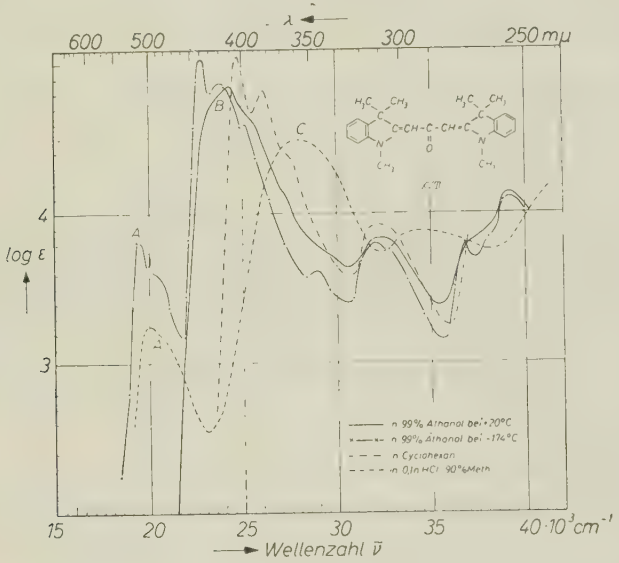


Abb. 6

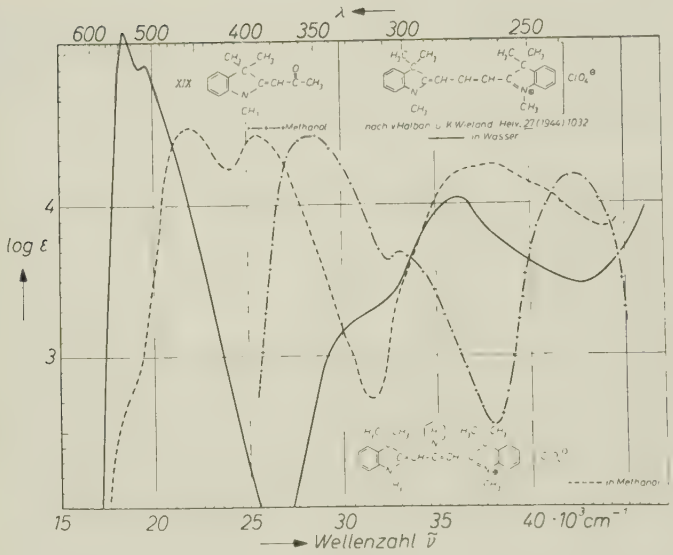


Abb. 7

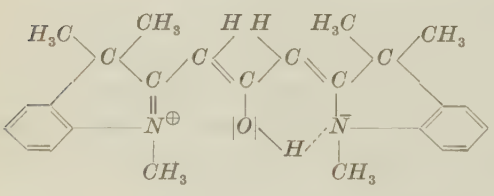
gruppe der Substanz XVIII (Formel 2a, b) den Piperidylrest hat, also ein noch stärkeres Auxochrom ($\tilde{\nu} = 22000\ cm^{-1}$) trägt (Abb. 7).

Hans Kuhn[11] hat gezeigt, wie durch Ersatz einer *CH*-Gruppe in der Mesostellung einer Polymethinkette durch das stärker elektronenaffine Stickstoffatom die Wellenlängenverschiebungen zustande kommen:

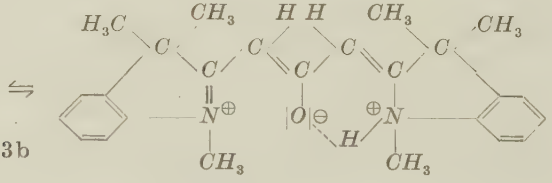
Bei einem Polymethin mit drei konjugierten Doppelbindungen, wie z. B. dem Astraphloxin, ist im Grundzustand am Meso-*C*-Atom ein Minimum der Ladungsdichte des Elektronengases, im Anregungszustand ein Maximum. Ist nun das Meso-*C*-Atom durch einen auxochromen Substituenten negativiert, so bedarf es höherer Energie, um den Anregungszustand mit höherer Elektronendichte an dieser Stelle zu verwirklichen. Der Abstand zwischen Grund- und erstem Anregungszustand wird bei den in Mesostellung mit einem Auxochrom substituierten Astraphloxinen größer; die Banden sind im Vergleich zum Astraphloxin selbst, der Stärke des Auxochroms entsprechend, nach kürzeren Wellen verschoben.

Die längstwellige Bande *A* der Substanz XVIII in saurem Medium hat jedoch eine wesentlich geringere Intensität als die entsprechende Bande im Astraphloxin; außerdem entsteht gleichzeitig die viel stärkere Bande *C*, die im Astraphloxin vollständig fehlt.

Dies läßt sich durch die Annahme erklären, daß zwischen der obigen Cyaninstruktur mit einem Proton am Carbonylsauerstoff (2a, b) und einer Struktur, bei der das Proton an einen Indolinstickstoff getreten ist, ein protomeres Gleichgewicht vorliegt, dessen Einstellung wahrscheinlich durch Chelatbildung erleichtert wird:



2a

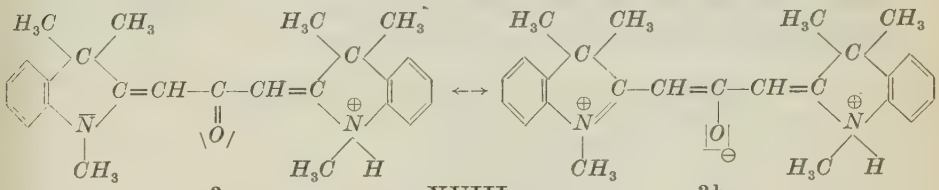


3b

XVIII

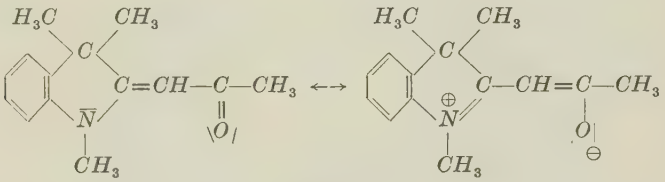
[11] Hans Kuhn, Helv. chim. Acta **34** (1951) 2371; Chimia **4** (1950) 212

In dieser Form wird eine Hälfte von der Mesomerie abgeschaltet, und zur Lichtabsorption trägt nur mehr der Teil bei, der zwischen der Carbonylgruppe und dem protonenfreien Indolinstickstoff liegt:



3a XVIII 3b

Diese Annahme wird dadurch bestätigt, daß die Lage der Bande *C* mit dem längstwelligen Absorptionsmaximum des (1,3,3-Trimethyl-2-methylenyl-indolin)-methylketons XIX (Abb. 7) recht genau übereinstimmt:



XIX

Aus der Abhängigkeit der Absorptionsbanden von der zunehmenden Konzentration der dem Methanol zugesetzten Salzsäure sieht man (Abb. 8), daß die Bande *B* mit der Stärke der Säurekonzentration in ihrer Intensität stetig abnimmt, die Banden *A* und *C* ihr Maximum jedoch nicht bei der höchsten Salzsäurekonzentration, sondern in 0,01 *n HCl* erreichen. Bei höheren Säurekonzentrationen nehmen beide Banden wieder ab, was darauf hindeutet, daß sich auch an das zweite Indolinstickstoffatom ein Proton anlagert. Dabei müßte sich bei wesentlich kürzeren Wellen eine Absorptionsbande stärker ausbilden; infolge der Überlagerung zahlreicher Banden wird jedoch hier das Absorptionsspektrum für eine Diskussion zu unübersichtlich.

Daß es sich bei den oben genannten Veränderungen im Spektrum um reversible Vorgänge handelt, konnte durch Neutralisieren einer salzsauren methanolischen Lösung gezeigt werden (Abb. 8).

Bei der Temperatur der flüssigen Luft zeigt das Absorptionsspektrum von XVIII (Abb. 6) die übliche Verschärfung der Schwingungsstruktur, ohne daß die Banden des Normaltemperaturspektrums sonst wesentliche Veränderungen erlitten. Deutlich aber tritt nun ohne

Säurezusatz wieder die langwellige Vorbande *A* auf, ohne daß sich auch die Bande *C* ausbilden würde. Es dürfte hier also das Äthanol bei tiefer Temperatur wieder als Protonendonator fungieren und zwar spezifisch an das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe, so daß zum Teil Moleküle der Formel XVIII/2 gebildet werden.

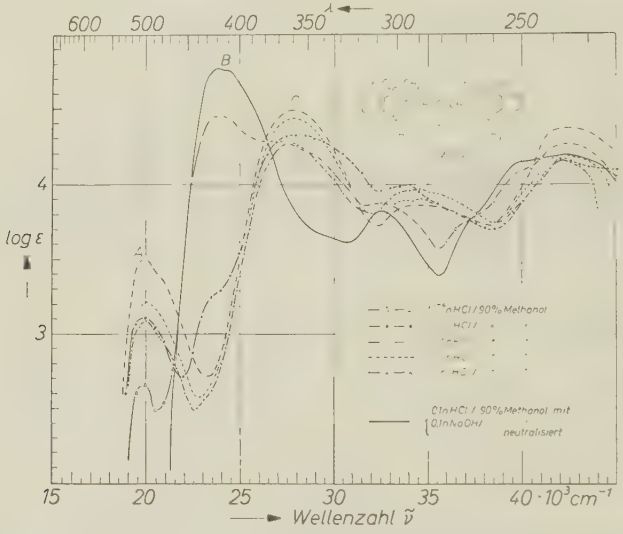


Abb. 8

Experimenteller Teil

1. Bestimmung der Dissoziationskonstanten in Lösungen

Die Bestimmung der Dissoziationskonstanten wurde in Anlehnung an die bei M. Pestemer und D. Brück[12] angegebenen Methoden durchgeführt. Als Lösungsmittel dienten Gemische von 50 Vol-% wäßriger Pufferlösung und 50 Vol-% Äthanol (95%ig). Die Wasserstoffionenkonzentration des Lösungsmittels wurde jeweils mit Hilfe einer Glaselektrode bestimmt, die mit Standardacetat geeicht war und deren Potential gegen eine gesättigte Kalomelelektrode gemessen wurde.

In Abb. 9 ist als ein Beispiel für die Durchführung der Messungen die p_H-Abhängigkeit der Absorptionskurven von Substanz VII wiedergegeben. Da die Phenolatbande bei allen untersuchten Substanzen soweit nach längeren Wellen abgesetzt ist, daß sie von dem Banden-

[12] M. Pestemer und D. Brück, Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, 4. Auflage, Bd. III/2, S. 757.

ausläufer der nichtdissoziierten Substanz nur wenig überlagert wird, wurden die Konzentrationsbestimmungen stets beim Maximum der Phenolatbande durchgeführt. Der Grenzwert der am stärksten alkalischen Lösung gibt den Extinktionskoeffizienten im Maximum für das Anion ε_A; bei derselben Wellenzahl wird ε_B der sauersten Lösung für die undissoziierte Substanz ermittelt.

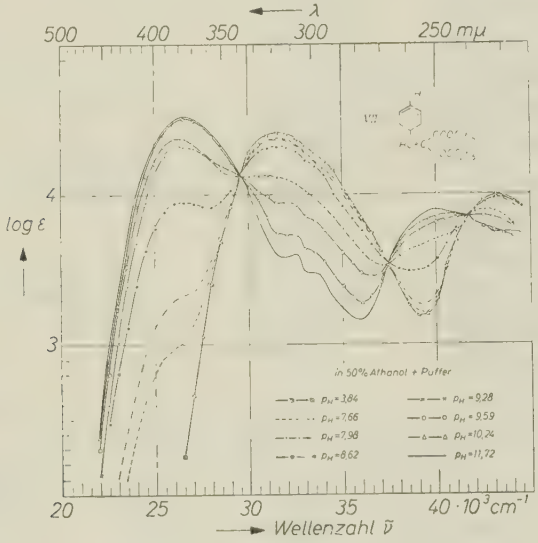


Abb. 9

Es gilt dann, daß sich die Gesamtkonzentration c in einem beliebigen Puffergemisch aus der Konzentration des Anions a und der Konzentration der undissoziierten Form b zusammensetzt:

$$c = a + b$$

Nach dem Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetz ist die Extinktion für die Schichtdickeneinheit m:

$$m = \varepsilon_A \cdot a + \varepsilon_B \cdot b\,.$$

Daraus ergibt sich für die Konzentration des Phenolats:

$$a = \frac{m - \varepsilon_B \cdot c}{\varepsilon_A - \varepsilon_B}$$

die Konzentration der undissoziierten Form ergibt sich aus $b = c - a$.

Für die Aciditätskonstante K_s der Protonensäure gilt:

$$K_s = \frac{a \cdot h}{b}$$

worin h = Wasserstoffionenkonzentration (die Aktivitätskoeffizienten sind vernachlässigt). Logarithmiert ergibt dies:

$$p_{K_s} = p_H - \log a/b.$$

Trägt man nun $\log a/b$ in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration auf, so erhält man eine Gerade von 45° Neigung, die bei $\log a/b = 0$ die p_H-Koordinate schneidet. Dort entnimmt man:

$$p_{K_s} = p_H,$$

wie man aus Abb. 10 ersehen kann. Durch das graphische Verfahren erhält man zugleich eine gute Mittelung über die Meßwerte.

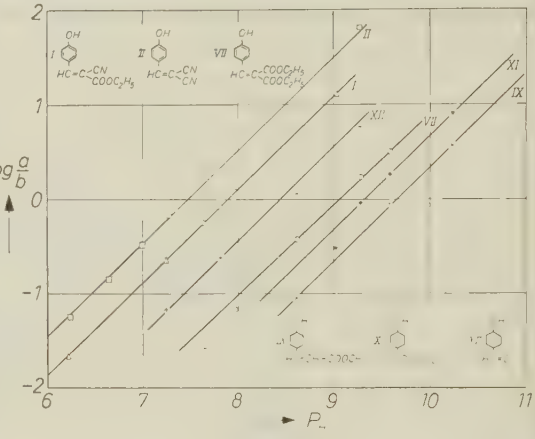


Abb. 10

2. Tabelle der Absorptionsmaxima

Lösungsmittel	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	λ (Å)	ε
Substanz I:			
Methanol	24000	4160	3800
	29000	3450	26700
	41500	2410	9300
Dioxan	29500	3390	29200
96% Äthanol	23500	4080	233
	28500	3510	24500
	41000	2440	8900
0,1 *n-HCl*/90% Methanol	29000	3450	27500
	41000	2440	8900
0,1 *n-NaOH*/90% Methanol	24900	4160	45000
	38000	2630	6300
99% Äthanol bei 25°C	23500	4080	154
	28500	3510	27500
	41000	2440	9100
99% Äthanol bei — 174°C	28000	3510	34500

Lösungsmittel	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	λ (Å)	ε
Substanz II:			
Methanol	23500	4250	7900
	28500	3510	22500
	40500	2470	8200
Dioxan	29000	3450	30200
	40500	2470	11100
0,1 *n-HCl*/90% Methanol	28000	3580	37600
	40500	2470	9800
0,1 *n-NaOH*/90% Methanol	24000	4170	37700
	30000	3333	7400
	41000	2440	7300
99% Äthanol bei 25°C	23000	4350	4850
	28000	3580	28500
	40500	2470	8800
99% Äthanol bei — 174°C	22500	4450	33500
Substanz III:			
Methanol	29500	3390	28000
	42000	2380	9200
Cyclohexan	30000	3333	30000
0,1 *n-NaOH*/90% Methanol	31000	3230	6850
	35500	2820	13700
0,1 *n-HCl*/90% Methanol	29000	2820	30500
	41500	2410	9300
Substanz IV:			
Methanol	36000	3780	4550
0,1 *n-NaOH*/90% Methanol	35500	2820	15900
n-Heptan	31000	3230	650
	36500	2740	12300

Lösungsmittel	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	λ (Å)	ε
Substanz V:			
Methanol	21500	4650	1480
	28000	3570	24500
	40500	2440	11050
99% Äthanol	21500	4650	210
	28500	3510	23800
	40000	2500	11100
Cyclohexan	29000	3450	24600
0,1 *n-NaOH*/90% Methanol	21700	4600	95000
	27000	3700	2450
	37000	2700	6900
0,1 *n-HCl*/90% Methanol	28000	3570	27500
	40500	2440	11800
Substanz VI:			
Methanol	22000	4550	11500
	27500	3640	16600
	35000	2860	5100
	40500	2470	8650
n-Heptan	29000	3450	26800
	40000	2500	10100
0,1 *n-HCl*/90% Methanol	27500	3640	27300
	40000	2500	10100
0,1 *n-NaOH*/90% Methanol	21500	4650	67000
	27500	3640	5450
	35500	2820	7300
	42000	2380	7600
Substanz VII:			
Methanol	32000	3130	25800
	43500	2300	13200
Dioxan	32000	3130	24200
0,1 *n-NaOH*/90% Methanol	27000	3710	34400
	40500	2470	8300

Lösungsmittel	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	λ (Å)	ε
Substanz VIII:			
Methanol	31000	3230	29500
	42500	2355	21400
0,1 *n-NaOH*/90% Methanol	23500	4250	40500
	37000	2700	8400
0,1 *n-HCl*/90% Methanol	31000	3230	23000
	42500	2355	13200
n-Heptan	32500	3080	27500
	42500	2355	14500
Substanz IX:			
Methanol	32000	3125	21500
	44000	2273	11800
Dioxan	32500	3077	21200
	42200	2370	5470
0,1 *n-NaOH*/90% Methanol	28000	3571	29000
	41500	2410	8100
Substanz X:			
0,1 *n-HCl*/90% Methanol	32000	3130	10800
99% Äthanol	32000	3130	10500
90% Äthanol	32000	3130	10100
Methanol	32000	3130	10200
Wasser	31000	3226	9870
0,1 *n-NaOH*/90% Methanol	25500	3920	19300
n-Heptan	35000	2860	7900

Lösungsmittel	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	λ (Å)	ε
Substanz XI:			
Methanol	34000	2940	325*
	39000	2564	17500
	47500	2105	11900
0,1 *n-HCl*/90% Methanol	38500	2597	18200
	47500	2105	11200
0,1 *n-NaOH*/90% Methanol	33500	2985	23600
	45000	2222	8200
Substanz XII:			
Methanol	30000	3333	280
	35500	2820	25600
Dioxan	30000	3333	80
	37500	2670	31100
0,1 *n-NaOH*/90% Methanol	30250	3100	30000
	42000	2380	7800
Substanz XIII:			
Methanol	27300	3660	348
	34500	2900	15000
	44000	2275	16800
0,1 *n-NaOH*/90% Methanol	27000	3700	36000
	38000	2630	7200
n-Heptan	31000	3230	560
	36500	2740	12100
Substanz XIV:			
Äthanol bei 25 °C	24100	4150	41700
	34360	2910	11500
	41320	2420	7750
Äthanol bei — 175 °C	22990	4350	1150
	27930	3580	58900
	29500	3390	61700
	31060	3220	38900
	39680	2520	6460
	40980	2440	7760
1% H_2SO_4 in Äthanol	24100	4150	692
	29940	3340	58900
	41150	2425	10500

* Inflexion.

Lösungsmittel	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	λ (Å)	ε
Substanz XV:			
Äthanol bei 25° C	25380	3935	29500
	38170	2620	14800
Äthanol bei — 175° C	24510	4080	10700
	32890	3035	21400
	44250	2260	7500
1% H_2SO_4 in Äthanol	25450	3925	589
	33110	3020	31600
	43290	2310	6920
Substanz XVI:			
Äthanol bei 25° C	27320	3660	28900
	40490	2470	14800
Äthanol bei — 175° C	26530	3770	39800
	31060	3220	8720
	40650	2460	10250
	42370	2360	9550
1% H_2SO_4 in Äthanol	27320	3660	6920
	37180	2690	28200
Substanz XVII:			
Methanol	20500	4880	44000
	31000	3220	11000
	39000	2565	8550
0,1 *n-HCl*/90% Methanol	20000	5000	3250
	27000	3700	38000
	40000	2500	7700
99% Äthanol bei 25° C	20000	5000	38500
	32000	3125	12500
	38500	2600	8100
99% Äthanol bei — 174° C	19000	5260	50500
	25700	3890	2080
	27600	3620	5200
	29500	3390	10200
	30500	3280	9400
	38000	2630	6600

Lösungsmittel	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	λ (Å)	ε
Substanz XVIII:			
Methanol	23500	4250	54500
	24500	4080	62500
	32500	3080	6300
	42500	2350	16800
Cyclohexan	24700	4050	108000
	26000	3850	65000
	32500	3080	7800
10^{-4} *n-HCl*/90% Methanol	20000	5000	460
	24000	4170	27400
	27000	3700	18000
	33000	3000	7100
	42500	2350	17500
10^{-3} *n-HCl*/90% Methanol	20000	5000	1280
	23500	4250	1720
	28000	3570	20500
	33500	2980	9300
	42000	2380	14200
10^{-2} *n-HCl*/90% Methanol	20000	5000	3150
	28000	3570	30800
	34500	3900	7150
	42000	2380	22800
0,1 *n-HCl*/90% Methanol	20000	5000	1650
	28000	3570	26800
	35500	3820	7850
	42500	2350	17400
1 *n-HCl*/90% Methanol	20000	5000	1210
	27500	3640	18300
	34500	3900	9050
	42500	2350	13500
%99 Äthanol bei 25°C	24500	4080	57000
	32500	3080	6500
	39500	2530	13000
%99 Äthanol bei — 174°C	19500	5130	6200
	23000	4350	102000
	24000	4170	72000
	29000	3450	4000
	32000	3120	6200
	37000	2700	6100
	39500	2530	12200

Lösungsmittel	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	λ (Å)	ε
Substanz XIX;			
Methanol	28500	3510	28200
	33000	3000	4650
	42500	2410	14800
0,1 *n-HCl*/90% Methanol	28000	3570	13800
	42000	2380	9500

3. Aufnahme der Absorptionsspektren

Für die Aufnahme der Absorptionsspektren wurde eine lichtelektrische Methode angewandt, welche in der Arbeitsweise dem ebenfalls verwendeten Unicam-Spektralphotometer Sp 500 entspricht, jedoch mit einem Quarzdoppelmonochromator der Firma Leiß (Berlin-Steglitz) und mit Sekundärelektronenvervielfachern ausgerüstet ist. Wenn nicht anders angegeben, wurde stets mit Küvetten von 1 cm Schichttiefe und für log ε-Werte von 1 bis 2 mit 10^{-2} molarer Lösung, von 2 bis 3 mit 10^{-3} molarer usf. gemessen.

4. Das Tieftemperaturgerät

Das Tieftemperaturgerät besteht aus einem doppelwandigen runden Messinggehäuse, das mit Moltopren isoliert ist. Abb. 11a und b zeigen Längsschnitte durch das Gerät. In der Mitte des Gehäuses befindet sich der um eine Achse schwenkbare Küvettenhalter aus vernickeltem Gußeisen. Er besteht aus den beiden Höhlungen für die Küvetten, und einer oben offenen Wanne zur Aufnahme von flüssiger Luft. Durch seitliche Bohrungen gelangt die flüssige Luft in den Behälter unterhalb der Küvetten.

In der Höhe der Küvetten ist der äußere Mantel an zwei gegenüberliegenden Seiten durch je eine Öffnung für den Strahlengang unterbrochen. In diesen Öffnungen sitzt je ein Kunststofftubus mit einem Quarzfenster und einer Quarzlinse. Um ein Beschlagen der Fenster zu verhindern, wird zwischen Fenster und Linse getrocknete Luft durchgeblasen.

Um Eindringen von feuchter Luft in das Gehäuse und damit ein Beschlagen der Küvetten zu vermeiden, wird gekühlte, (Kohlen-

säure Methanol-Kältebäder) Luft durch den Ansatzstutzen am oberen Teil des Mantels eingeblasen. Die Zuleitung für diese Luft ist durch ein Steigrohr mit dem Vorratsgefäß für flüssige Luft verbunden. Zwischen den beiden Küvetten befindet sich die eine Lötstelle eines Thermoelements, die andere in einem Kältebad. Mit diesem Thermoelement ist

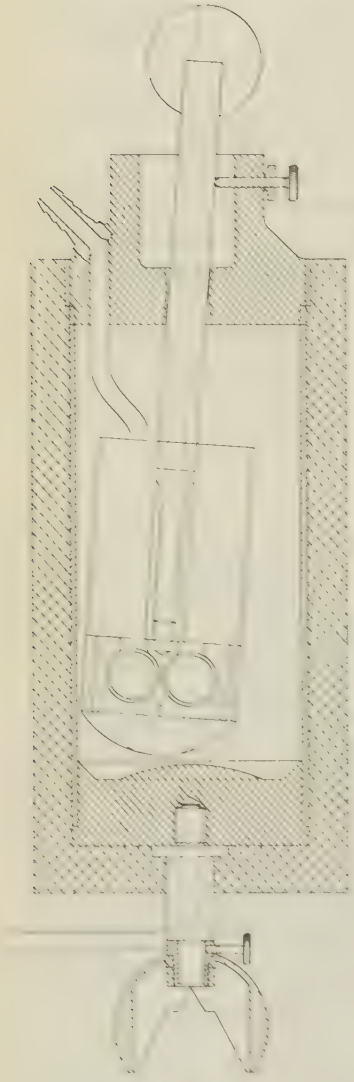


Abb. 11a

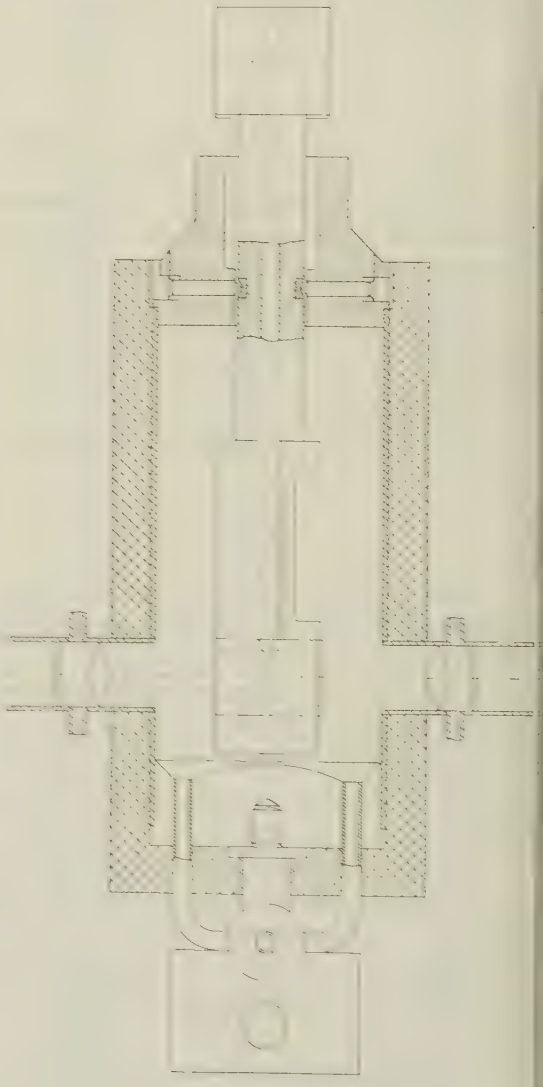


Abb. 11b

ein Temperaturregler verbunden, der über ein elektromagnetisches Ventil den Zusatz an flüssiger Luft steuert. Wird die Temperatur im Kühlgerät zu hoch, so schließt sich das Ventil, der Druck steigt etwas an und drückt die flüssige Luft durch das Steigrohr und eine Düse in die Luftleitung. Von dort gelangt sie in die Kühlwanne des Küvettenhalters. Ist die Temperatur wieder zu tief, so öffnet sich das Ventil und die flüssige Luft sinkt wieder in das Vorratsgefäß zurück.

5. Farbstoffsynthesen

Die folgenden Substanzen wurden nach den in Klammern angegebenen Literaturvorschriften hergestellt:

I: α-Cyan-(*p*-oxy)-zimtsäureäthylester[13],
II: *p*-Oxy-benzalmalonsäuredinitril[14],
III: α-Cyan-(*p*-methoxy)-zimtsäureäthylester[15, 16],
VI: Anisaldehyd[17, 18],
VII: 4-Oxy-benzalmalonsäurediäthylester[19],
IX: *p*-Oxy-zimtsäuremethylester[20],
XIII: 4-Oxy-3,5-di-t.-butylbenzaldehyd[21],
XIV: 1-Cyan-6-(*p*-dimethylaminophenyl)-hexatrien[6]
XV: 1-Cyan-4-(*p*-dimethylaminophenyl)-butadien[6],
XVI: *p*-Dimethylamino-zimtsäurenitril[6],
XVII: 1-Cyan-6-(*p*-dimethylaminophenyl)-hexatrien-carbonsäurebutylester-(1)[6].

Die Substanzen X: *p*-Nitrophenol, XI: *p*-Oxybenzoesäureäthylester und XII: *p*-Oxybenzaldehyd waren Handelsprodukte, die durch mehrmaliges Umkristallisieren auf Schmelzpunktkonstanz gereinigt wurden.

[13] F. Riedel, J. prakt. Chem. (2) **54** (1896) 534.
[14] B. Corson und R. Stoughton, J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 2828.
[15] C. Bertini, Gazz. chim. ital. **31**, I (1901) 279.
[16] C. Bechert, J. prakt. Chem. (2) **50** (1894) 10.
[17] O. Bayer, Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, VII/1, S. 143 BIOS Final Report **665** (1946) 4.
[18] N. P. Buu-Hoi, N. D. Xuone, N. Sy, G. Lejeune und N. B. Tien, Bl. Soc. chim. France **11/12** (1955) 1594.
[19] A. Chrzanczewska, Roczniki Chem. **5**, 72.
[20] Zincke, Liebigs Ann. Chem. **322** (1902) 224.
[21] G. M. Coppinger und T. W. Campbell, J. Amer. chem. Soc. **75** (1953) 734.

V: 4-Oxy-3,5-di-t.-butyl-α-cyan-zimtsäureäthylester. 23,4 g 4-Oxy-3,5-di-t.-butyl-benzaldehyd XIII, 10,7 cm³ Cyanessigester, 7 cm³ Essigsäureanhydrid, 0,6 cm³ Pyridin und 0,3 cm³ Eisessig wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 6 Std auf 120 bis 130° erhitzt. Nachdem die Schmelze auf ca. 50° abgekühlt war, wurden 50 cm³ Petroläther hinzugefügt und über Nacht stehengelassen. Die abgeschiedenen schwachgelben Kristalle wurden dreimal aus Petroläther mit Tierkohle umkristallisiert. Der Schmelzpunkt betrug 98°.

VI: 4-Oxy-3,5-di-t.-butyl-benzalmalonsäuredinitril. 23,4 g 4-Oxy-3,5-di-t.-butyl-benzaldehyd XIII wurden in 200 bis 250 cm³ trockenem Benzol gelöst und mit 6,6 g Malonsäuredinitril und ca. 5 Tropfen Piperidin 2 Std am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde dann etwas eingeengt, die ausgeschiedenen Kristalle gesammelt und getrocknet. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ligroin mit Tierkohle betrug der Schmelzpunkt 134 bis 136°.

VIII: 4-Oxy-3,5-di-t.-butyl-benzalmalonsäurediäthylester. 23,4 g 4-Oxy-3,5-di-t.-butyl-benzaldehyd XIII, 16 cm³ Malonsäurediäthylester, 1,5 g Piperidinacetat und 1 cm³ Eisessig werden in 50 cm³ trockenem Toluol gelöst und 6 Std im Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde im Vakuum konzentriert und der Niederschlag zweimal aus Alkohol mit Kohle umkristallisiert. Der Schmelzpunkt betrug 116 bis 117°.

XVIII: Bis-(1, 3,3-trimethyl-2-methylenyl-indolin)-keton[22]. Eine Lösung von 25 g Phosgen in 250 cm³ Toluol wird innerhalb 80 min bei 30 bis 40° in eine Mischung von 173 g Fischer-Base mit 800 cm³ Benzol eingetropft. Hierbei scheidet sich das salzsaure Salz der Base ab. Nach beendigtem Zutropfen wird die noch warme Lösung vom Niederschlag abfiltriert und das Filtrat auf ein Viertel seines Volumens eingeengt. Hierbei kristallisiert das Bis-methylenylindolin-keton größtenteils aus. Der Rest kann durch Einengen zur Trockne gewonnen werden. Die Rohausbeute beträgt ca. 75 g. Das Keton kristallisiert in glänzenden gelben Blättchen aus siedendem Xylol vom Schmelzpunkt 226 bis 227°.

XIX: (1, 3,3-Trimethyl-2-methylenyl-indolin)-methylketon. Zu einer Lösung von 70 g Fischer-Base in 180 cm³ Benzol wird eine Lösung von 16 g Acetylchlorid in 100 cm³ Benzol zugetropft. Die Temperatur steigt langsam an, wobei sich allmählich salzsaures Salz der Base aus-

[22] M. Coenen, Angew. Chem. **61** (1949) 11.

scheidet. Nach dem Eintropfen wird das Reaktionsgemisch noch kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Man läßt es dann erkalten und saugt das salzsaure Salz der Base ab, das mit wenig Benzol nachgewaschen wird. Das Benzolfiltrat wird zur Trockne eingedampft. Rohausbeute: 30 g. Nach dem Umkristallisieren aus siedendem Cyclohexan erhält man weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 97—98°.

Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule München und den wissenschaftlichen Laboratorien der Farbenfabriken Bayer A. G. in Leverkusen und Uerdingen

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 10, S. 264—269 (1957)

Kurze Mitteilung

Eine Doppelimpuls-Methode zur Untersuchung sehr schneller Elektrodenreaktionen

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 20. 12. 56)

Zusammenfassung

Es wird eine Methode beschrieben, mit der die Doppelschicht-Aufladungszeit erheblich abgekürzt wird, so daß man Anfangs-Überspannungen bei konstantem Strom innerhalb sehr kurzer Zeit messen kann.

Zur Aufklärung schneller Elektrodenreaktionen muß man den Ablauf nichtstationärer oder quasistationärer periodischer Vorgänge an einer Elektrode verfolgen. Insbesondere ist dafür die Untersuchung des zeitlichen Strom- oder Potentialverlaufs bei Einschaltvorgängen oder des Wechselstrom-Scheinwiderstandes geeignet[1]. Will man dabei die Geschwindigkeit der Ladungs-Durchtritts-Reaktion erfassen, so ist es notwendig, vor allem die Anfangswerte von Strom oder Spannung in einem Einschaltvorgang oder die Wechselstrom-Impedanz bei hohen Frequenzen zu untersuchen, wobei man gezwungen ist, zu um so kürzeren Zeiten, bzw. um so höheren Frequenzen zu gehen, je größer die Geschwindigkeit der Durchtritts-Reaktion ist.

Bei 2 der bisher angewandten Verfahren, dem galvanostatischen Einschaltvorgang (d. h. Einschalten eines konstanten Stromes und Verfolgen des zeitlichen Potentialverlaufs) und der Messung von Polarisations-Impedanzen kommt man jedoch rasch zu einer prinzipiellen Grenze. Diese ist in dem Vorhandensein der großen Doppelschichtkapazität einer Elektrode begründet, welche am Anfang des Einschaltvorganges, bzw. bei hohen Frequenzen den Strom überwiegend für Aufladevorgänge verbraucht, so daß er nicht mehr als Maß für die

[1] Vgl. H. Gerischer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 604.

Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion dienen kann. Auch eine rechnerische Berücksichtigung des Aufladevorgangs, wie sie von BERZINS und DELAHAY[2] vorgenommen wurde, führt dabei nicht weiter, weil sie auf den Bereich kleiner Überspannungen mit der Gültigkeit linearer Näherungen für die Durchtritts-Stromspannungskurve beschränkt bleibt und deshalb der Impedanzmessung völlig äquivalent ist, in deren Auswertung die Doppelschichtkapazität ebenfalls berücksichtigt wird[3, 4].

Die durch die Doppelschicht-Kapazität gesetzte Grenze besteht zwar prinzipiell für den potentiostatischen Einschaltvorgang (d. h. momentanes Einschalten einer bestimmten Überspannung und Messung des zeitlichen Stromverlaufs) nicht, praktisch ist jedoch die Realisierung eines guten, sehr schnell das gewünschte Potential einstellenden Potentiostaten mit größten Schwierigkeiten verbunden, so daß man auch mit dieser Methode bisher etwa an der gleichen Grenze steht[1, 6].

Zur Überwindung dieser Schwierigkeit haben wir die folgende Methode entwickelt. Wir schicken durch das Untersuchungssystem zwei sich überlagernde Rechteckimpulse. Der erste Strom-Impuls ist sehr groß, dauert aber nur kurze Zeit. Er dient zur Doppelschichtaufladung. Der zweite Strom-Impuls hat eine weit kleinere Amplitude und soll den FARADAYschen Strom für die Elektroden-Reaktion liefern. Man verfolgt den zeitlichen Potentialverlauf während des Durchgangs dieses Doppel-Impulses, der in Abb. 1 a dargestellt ist. Dauer und Höhe des ersten Impulses müssen so bemessen sein, daß er fast ausschließlich zur Doppelschicht-Aufladung dient, d. h. daß der Durchtritts-

[2] T. BERZINS und P. DELAHAY, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 792; J. Amer. chem. Soc. **77** (1955) 6448.

[3] B. V. ERSCHLER, J. physic. Chem. (russ.) **22** (1948) 683 und 1344; J. E. B. RANDLES, Discuss. Faraday Soc. **1** (1947) 11; D. C. GRAHAME, J. electrochem. Soc. **99** (1952) C 370; H. GERISCHER, Z. physik. Chem. **198** (1951) 286.

[4] Mathematisch betrachtet sind die Werte der Elektroden-Impedanz bei den verschiedenen Frequenzen jeweils die entsprechenden FOURIER-Koeffizienten einer FOURIER-Reihe, in die sich der galvanostatische Einschaltvorgang zerlegen läßt[5]. Die Ansicht, daß man mit dem einfachen galvanostatischen Einschaltvorgang größere Reaktionsgeschwindigkeiten erfassen könne als mit der Wechselstrommessung[2], beruht daher auf einem Irrtum. Die größere Empfindlichkeit und Genauigkeit einer Wechselstrom-Messung befürwortet die entgegengesetzte Auffassung.

[5] Vgl. W. LORENZ, Z. physik. Chem. **205** (1956) 311.

[6] H. GERISCHER und K. E. STAUBACH, Z. physik. Chem. Neue Folge **6** (1956) 118.

strom in dieser Phase vernachlässigbar klein bleibt, verglichen mit dem Impulsstrom. Das Potential soll also während des Durchgangs des ersten Impulses annähernd linear ansteigen. Die Höhe des zweiten Impulses wird dagegen so eingestellt, daß im Zeitpunkt unmittelbar nach dem Ende des ersten Impulses das Elektrodenpotential eine sehr kurze Zeit konstant bleibt. Dies zeigt an, daß in diesem Zeitpunkt der Strom des zweiten Impulses gerade dem Durchtrittsstrom entspricht, also keinen Aufladestrom enthält. Abb. 1b zeigt den idealen Potentialverlauf unter dieser Bedingung.

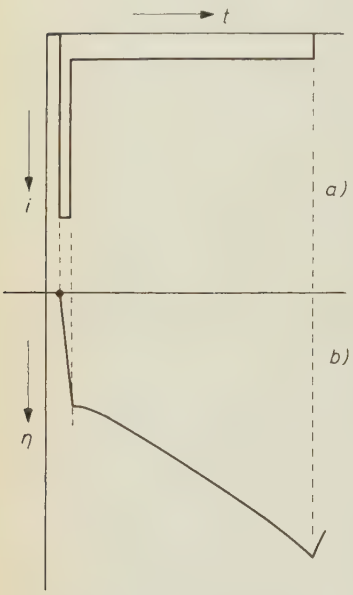


Abb. 1. Stromimpuls (1a) und der dazugehörige ideale Potentialverlauf (1b)

Ist der erste Impuls zu groß (zu hoch oder zu lang dauernd), so hat man die Elektrode damit zu weit polarisiert. Das Potential fällt nach dem Ende des ersten Impulses wieder ab. War der erste Impuls zu klein, so steigt das Potential nach diesem Impuls noch weiter an. Durch Verändern des ersten Impulses in Stromstärke und Zeitdauer läßt sich die obige „Abgleichbedingung" einstellen.

Dieser idealisierte Potentialverlauf wird in praxi noch durch miterfaßte Ohmsche Spannungsabfälle verändert. Da diese sich sehr viel rascher einstellen und während der beiden Impuls-Phasen konstante Größen haben, stören sie das Erkennen der Abgleichbedingung nur insofern, als sie die Empfindlichkeit der Anzeige beschränken infolge der Notwendigkeit, einen größeren Spannungsbereich zu erfassen. Durch Anwendung einer Brückenschaltung und Benutzung eines Differentialverstärkers kann man den miterfaßten Ohmschen Spannungsabfall praktisch völlig eliminieren.

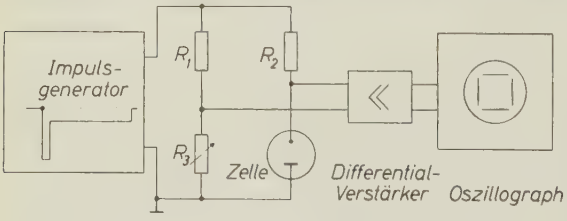


Abb. 2. Prinzipschaltbild der Meßanordnung

Abb. 2 zeigt ein Prinzipschaltbild der Anordnung. Genauere Angaben werden in einer späteren Mitteilung folgen.

Wir haben diese Methode an der bereits von verschiedener Seite untersuchten, recht schnellen Elektroden-Reaktion:

$$Cd_{Amalgam} \rightleftharpoons Cd^{2+} \cdot aq + 2e^{-}_{Amalgam}$$

überprüft[2,7]. Abb. 3 zeigt einige Oszillogramme des zeitlichen Potentialverlaufs, in denen man die Einstellung der Abgleichbedin-

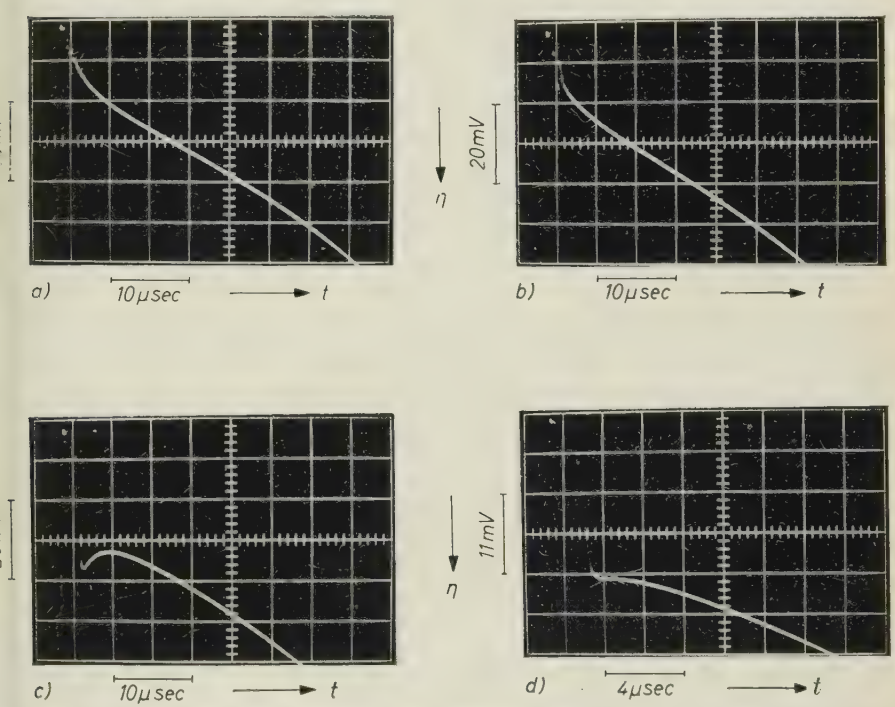


Abb. 3. Oszillogramme des zeitlichen Potentialverlaufs; 3a Verlauf ohne „Aufladeimpuls"; 3b Aufladeimpuls zu klein; 3c Aufladeimpuls zu groß; 3d Abgleichbedingung in vergrößertem Maßstab

gung gut erkennen kann. Zugleich wird dem mit unserem Doppelimpuls erzielten Resultat der zeitliche Potentialverlauf bei Wegfall des ersten „Aufladeimpulses" gegenübergestellt. Man sieht, daß es im letzteren Fall bei den hier verwendeten großen Strömen nicht mehr möglich ist, auf einen Anfangswert des Potentials zu extrapolieren, weil die Konzentrationspolarisation schon während des Aufladungs-

[7] H. Gerischer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57** (1953) 604.

vorganges zu stark einsetzt. An dieser Gegenüberstellung wird deutlich, daß man mit der Doppelimpuls-Methode wesentlich weiter kommt. Der Meßfehler in der Anfangsüberspannung, der durch die während des Aufladeimpulses erfolgten Konzentrationsänderungen entsteht,

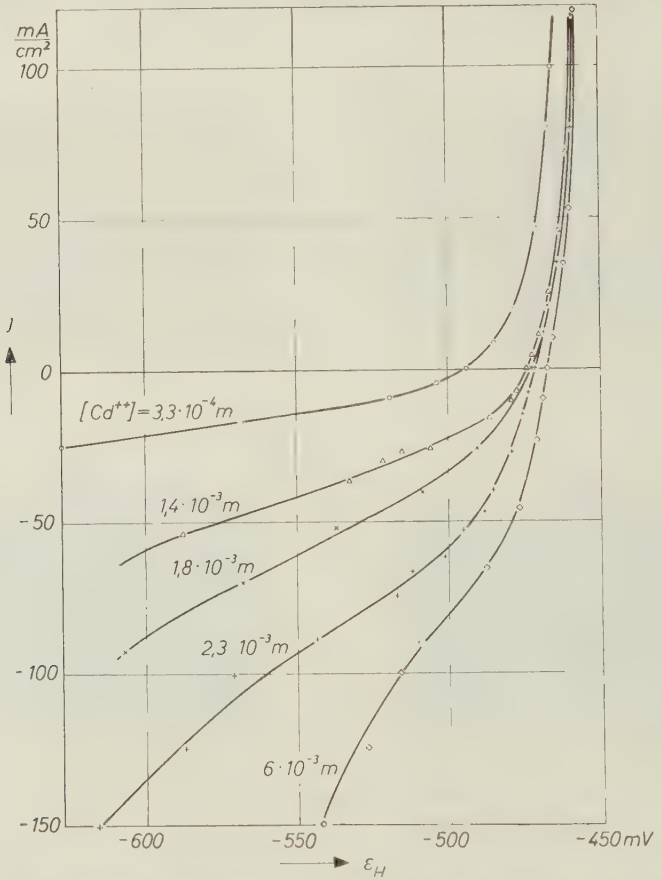


Abb. 4. Durchtrittsstromspannungskurven für das System $Cd^{++}/Cd(Hg)$ bei konstanter Cd-Amalgam-Konzentration (Cd – 1 Mol-%) und verschiedenen $CdSO_4$-Konzentrationen – wie im Diagramm angegeben – ; 0,5 m Na_2SO_4-Lösung als Fremdelektrolyt

ist vernachlässigbar klein, solange der Aufladeimpuls kürzer als etwa 1/20 der Transitionszeit[8] bleibt.

[8] Das ist die Zeit, in der die Konzentration des Stoffes, der durch den Strom verbraucht wird, auf Null abgesunken ist; erkenntlich am steilen Potentialanstieg.

Abb. 4 zeigt schließlich eine Reihe von Durchtritts-Stromspannungskurven, die wir nach dieser Methode erhalten haben. Die angegebenen Austauschstromdichten und Durchtrittsfaktoren stehen in befriedigender Übereinstimmung mit den aus den früheren Messungen erhaltenen Werten[2, 7]. Man kann jedoch mit dieser Methode einen wesentlich größeren Teil der Durchtritts-Stromspannungskurve erfassen, als es bisher möglich war.

Die Grenzen dieser Methode werden durch die Schwierigkeiten einer Impulsübertragung durch Elektrolysezellen gegeben. Man wird mit den heutigen Mitteln etwa erreichen können, nach 1 bis 2 μsec die Durchtrittsüberspannung zu messen. Das bedeutet eine Steigerung der Meßempfindlichkeit um etwa eine Zehnerpotenz gegenüber den bisherigen Methoden. Damit dürfte diese Methode besonders auch für die Untersuchung von Elektrodenreaktionen in Salzschmelzen geeignet sein.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Research Corporation, New York, dafür, daß uns Geräte für diese Untersuchung zur Verfügung gestellt wurden.

Heinz Gerischer und Manfred Krause

Stuttgart, Max Planck-Institut für Metallforschung

Buchbesprechungen

The Chemistry and Reactivity of Collagen. (Die Chemie und Reaktionsfähigkeit von Kollagen.) Von K. H. Gustavson. Garverinäringens Forskningsinstitut, Stockholm, Schweden. Academic Press Inc., New York 1956. 342 Seiten mit 46 Abb. und 37 Tab. Preis $ 8,—.

Der Autor hat sich begrüßenswerterweise die Aufgabe gestellt, das sehr verstreute und oft schwer zugängliche Versuchsmaterial auf dem Gebiet des Kollagens zu sammeln und in geschlossener Form zugänglich zu machen. Zu Beginn des Buches bringt er einige allgemeine Betrachtungen über Eiweißstoffe, ihren Aufbau, die Methoden der Strukturaufklärung und das allgemeine Verhalten hochmolekularer Stoffe. Die nächsten Kapitel sind der Struktur der Haut und des Kollagens selbst gewidmet und bringen röntgen- und elektronenoptische Aufnahmen, sowie Angaben über die Aminosäurezusammensetzung und Aminosäurereihenfolge, soweit bekannt. Auch die löslichen Kollagene werden erwähnt. Einen breiten Raum nimmt die Diskussion des isoelektrischen Punktes und dessen Beeinflussung ein. Die nächsten, für den Gerbereichemiker besonders interessanten Kapitel beschäftigen sich mit der Einwirkung von Säuren, Basen, Salzen und Nichtelektrolyten auf Kollagen und bringen dabei sehr wertvolles und auch in Fachkreisen in solcher Vollständigkeit allgemein nicht bekanntes Versuchsmaterial über Quellung, In-Lösung-gehen und Schrumpfen des Kollagens unter dem Einfluß dieser Agentien. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Frage der Quervernetzung dieses Fasereiweißstoffes. Spätere Kapitel befassen sich mit der Veränderung des Kollagens bei der Entfernung verschiedener funktioneller Gruppen, mit der Einwirkung von Enzymen und der Gelatinebildung. Der letzte Abschnitt ist der Einwirkung verschiedener Gerbstoffe gewidmet, eine Frage, die zwar bereits in den vorhergehenden Kapiteln immer wieder auftaucht, am Schluß aber nochmals für sich behandelt wird. Beim Lesen des Buches merkt man deutlich, daß es von einem Gerbereifachmann geschrieben ist, und dementsprechend wird auch der gerbereitechnisch interessierte Leser am meisten aus dem Inhalt schöpfen können. Dagegen sind die Kapitel über den Aufbau des Kollagens, vor allem die Ausführungen über die verschiedenen Strukturmodelle, elektronenmikroskopische und röntgenoptische Aufnahmen und die Behandlung der löslichen Kollagenarten sehr kurz und nicht ganz vollständig gehalten. Zu wünschen wäre auch ein Kapitel über histologische Färbemethoden für Kollagen, unter denen in neuerer Zeit besonders die Perjodat-Schiff-Reaktion und, bei elektronenmikroskopischen Aufnahmen, die Silberanfärbung Bedeutung erlangt haben. Alle diese Kapitel hätten den Physiologen, Histologen und Biochemiker besonders interessiert.

H. Hörmann, Regensburg

Ionenaustauscher im Laboratorium und in der Industrie. 4 Vorträge, gehalten an der Ionenaustauscher-Tagung in Lausanne am 30. Oktober 1954, veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband. Verlag H. R. Sauerländer & Co., Aarau und Frankfurt am Main 1955. 60 Seiten, Format 21 × 29,7 cm. Geheftet Fr. 7,50 / DM 7,20.

Der Schweizerische Chemiker-Verband hat in einem Sammel-Heft 4 Vorträge herausgegeben, in denen im Herbst 1954 auf einer Vortragstagung der Stand unserer Kenntnisse auf dem sich so rapid entwickelnden Gebiet der Ionenaustauscher von Schweizer Fachleuten zusammenfassend dargelegt wurde.

Die Autoren behandeln folgende Themen:

„Über den Aufbau und die Wirkungsweise von Ionenaustauschern" (Prof. Dr. H. Deuel und K. Hutschnecker, dipl. sc. nat.).

„Physikalische Chemie des Ionenaustausches" (Prof. Dr. W. Buser, Dr. P. Graf und Dr. W. F. Grütter).

„Les échangeurs d'ions en chimie analytique et préparative" (G. Brunisholz, Dr. ès. sc., chargé de cours).

„Anwendung der Ionenaustauscher in der Technik" (Dr. H. Hoek und Dr. E. Sailer).

Die Vorträge vermitteln in anschaulicher Darstellung einen prägnanten Überblick über Aufbau, Wirkungsweise und Anwendungsgebiete der Ionenaustauscher. Die zahlreichen Literaturhinweise entsprechen dem Stand vom Herbst 1955. Das Heft ist für jeden zu empfehlen, der sich über dieses Gebiet informieren will. *H. Gerischer, Stuttgart*

Arbeitsverfahren und Stoffkunde der Hochvakuumtechnik, Technologie der Elektronenröhren. Von H. Steyskal. Physikalische Schriften, Band III. Physik Verlag, Mosbach/Bad. 1955. 185 Seiten DIN A 5, 47 Abb. 28 Tab. und Diagramme. Flexibler Plastikfolien-Einband. Preis DM 14,40.

Das Buch ist die erweiterte Ausgabe einer Vortragsreihe, die der Verfasser an der Königlich Technischen Hochschule in Stockholm gehalten hat. Diese Vortragsreihe sollte Studenten und jungen Ingenieuren der Industrie einen Überblick über die in der Röhrentechnik auftauchenden Probleme und einige Hinweise zu deren Lösung geben. Der Verfasser gibt selber an, daß die Vollständigkeit in den Einzelheiten nicht angestrebt wurde, und daß er die Auswahl des Stoffes nach eigener experimenteller Erfahrung traf. Das Buch wendet sich an die Röhrenbauer, welche in Hochschulinstituten oder Industrielaboratorien mit Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der Elektronik beschäftigt sind. Man kann sagen, daß die Absicht, hier ein Buch zu schaffen, welches laufend als kleines Nachschlagewerk dem genannten Personenkreise zur Verfügung steht, gelungen ist. Sowohl die Auswahl des Stoffes als auch die darin gegebenen Hinweise sowie die äußere Form des Buches ermöglichen die Absicht des Verfassers. Der neuartige Plastikeinband, welcher es erlaubt, das Buch zu falten und auch zusammengerollt in die Tasche zu stecken, und das DIN A 5-Format tragen zu

der Verwirklichung dieser Möglichkeit wesentlich bei. Die Einteilung des Stoffes ergibt sich aus dem Inhaltsverzeichnis der Hauptkapitel:

1. Metalle und artverwandte Werkstoffe
2. Isolatoren
3. Verbindungen von Bauteilen
4. Aufbau von Elektronenröhren
5. Oberflächenbehandlung der Werkstoffe
6. Elektronenemission
7. Gasaufzehrung und Getterstoffe
8. Evakuierung von Elektronenröhren
9. Erwärmung der Metalle und Schutzgase

Aus der großen Fülle des heute vorliegenden Materials sind die wichtigsten Dinge hervorgehoben worden und durch Tabellen und Kurven übersichtlich und einfach belegt. Sowohl die moderne Metallkeramik-Technik als auch die neuesten Ausführungen von Kathoden werden beschrieben. Überall ist der Hinweis für den Praktiker gegeben. Eine Unzahl von Rezepten der Durchführung bestimmter Arbeitsvorgänge zeigt, daß der Verfasser einen großen Schatz eigener praktischer Erfahrungen gesammelt hat. Als besonders angenehm muß vermerkt werden, daß bei jedem Kapitel ein umfangreiches Literaturverzeichnis gegeben ist, welches es demjenigen, der nicht alle gewünschten Angaben in dem Buch findet, leicht ermöglicht, die ihn interessierenden weiteren Einzelheiten schnell zu finden.

In dem Buch sind bereits die neuesten technologischen Verfahren und Kenntnisse eingebaut worden, so daß es trotz seines geringeren Umfanges gegenüber den früher erschienenen und umfangreicheren Werken über die Hochvakuumtechnik viel Neues bringt.

Für alle diejenigen, welche sich mit dem Bau von Elektronenröhren befassen, wird dieses Buch ein wertvolles Hilfsmittel bei ihrer Arbeit darstellen.

K. H. J. Rottgardt, Obereßlingen, Neckar

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, herausgegeben vom Gmelin-Institut. System Nr. 28: Calcium, Teil B, Lieferung 1 (Technologie) VIII + 264 Seiten, mit 28 Abbildungen. Verlag Chemie G. m. b. H. 1956. Preis: kart. DM 147,—

Die verzweigte Technologie der ja sehr vielfach bedeutsamen Calcium-Verbindungen wird hier systematisch dargestellt. Es können nur die großen Abschnitte hervorgehoben werden: Aufbereitung von Rohstoffen (Fluorid, Carbonat, Phosphate), metallisches Calcium, Oxyd, Hydroxyd, Chlorid, Hypochlorit, Sulphat, Carbid, Carbonat, organische Salze, Phosphate. Die Darstellung ist sehr komprimiert, ja sie beschränkt sich oft wesentlich auf die Aufführung von Literaturstellen. Nur wenige Abbildungen veranschaulichen Apparaturen. Das ist wohl die beste Lösung der Frage, wie Technologisches im Handbuch bearbeitet werden sollte, denn Aufgabe der Bearbeiter ist gerade hierbei mehr das Sichten und Ordnen des veröffentlichten Materials als eine lehrbuchmäßige Darstellung der Verfahren. *G.-M. Schwab, München*

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 10, S. 273—290 (1957)

Die im nahen UV gelegenen Elektronenübergänge des Azoxybenzols und einiger seiner Paraderivate

Von

W. Maier, A. Saupe und A. Englert

Mit 9 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 27. 9. 56)

Zusammenfassung

Für Azoxybenzol wurden die π-Elektronenzustände nach der Methode der Linearkombination atomarer p-Elektronenzustände berechnet. Die ersten drei UV-Absorptionsbanden dieses Moleküls sowie diejenigen von Azoxyanisol und Azoxythioanisol lassen sich zuordnen. Für diese Zuordnung müssen auch die Spektren von Stilben, Azobenzol und Azoanisol diskutiert werden.

I. Einleitung

Vor kurzem haben wir über Absorptionsmessungen mit polarisiertem UV (2300 Å bis 4000 Å) an der kristallisiert-festen, kristallinflüssigen und normalflüssigen Phase des 4,4′-Di-methoxyazoxybenzols (Azoxyanisol) berichtet[1]. Um die dabei beobachteten Banden zuordnen zu können, haben wir nun noch die Lösungsspektren von Azobenzol, 4,4′-Di-methoxyazobenzol (Azoanisol), Azoxybenzol, Azoxyanisol und Azoxybenzol-4,4′-di-thiomethyläther (Azoxythioanisol) aufgenommen. Ein Teil dieser Spektren ist schon bekannt und wurde nur aus Gründen der Homogenität des experimentellen Materials noch einmal gemessen. Um die hiermit vorliegenden Ergebnisse quantitativ diskutieren zu können, haben wir die π-Elektronenzustände von Azoxybenzol nach der Methode der Linearkombination atomarer p-Elektronenzustände berechnet. Zieht man zum Vergleich weiterhin noch die berechneten Energieniveaus von Stilben und Azobenzol heran, so lassen sich die meisten der beobachteten Banden in befriedigender Weise zuordnen.

[1] W. Maier und A. Saupe, Z. physik. Chem. Neue Folge **6** (1956) 327.

II. Experimentelles

a) Apparatives

Die Lösungsspektren (λ = 2100 bis 5100 Å) wurden mit dem Zeissschen Spektralphotometer an verdünnten Lösungen ($\sim 3 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter) in Cyclohexan aufgenommen. Um die — teilweise vorhandene — Struktur der Banden sicher zu erfassen, wurden die Meßpunkte sehr dicht gelegt (z. B. in Abständen von 10 Å im Bereich von 2100 bis 2700 Å). Die Streuung der Meßpunkte liegt im Bereich mittlerer Absorptionen innerhalb $\pm$ 2% in ε, während die Konzentrationsunsicherheit einen systematischen Fehler von etwa $\pm$ 5% in ε bedingt.

b) Substanzen

Cyclohexan wurde in der üblichen Weise gereinigt, destilliert und mehrfach ausgefroren[2]. Azobenzol, Azoxybenzol und 4,4'-Dimethoxyazobenzol wurden chromatographisch gereinigt[3]. Nochmalige chromatographische Reinigung änderte das Spektrum nicht mehr.

4,4'-Di-methoxyazoxybenzol (Azoxyanisol) wurde nach dem bekannten Verfahren[4] hergestellt und zum Schluß chromatographisch gereinigt. Schmelzpunkt 117,5°, Klärpunkt 135°C.

Azoxybenzol-4,4'-di-thiomethyläther (Azoxy-thioanisol) wurde uns von Herrn Dr. Chr. Wiegand, Farbenfabriken Bayer, freundlicherweise zur Verfügung gestellt[5]. Es hatte einen Schmelzpunkt von 133°C.

c) Ergebnisse

In Abb. 1 und 2 sind die molaren Extinktionskoeffizienten ε als Funktion der Wellenzahl aufgetragen. Abb. 1 enthält außerdem noch die Absorptionskurve des Stilbens nach Messungen von Beale und Roe[6] (Lösung in Äthanol).

Am Schluß der vorliegenden Arbeit wird in Tab. 8 eine Zusammenstellung der in diesen Spektren beobachteten Banden und ihrer Zu-

---

[2] M. Pestemer, Z. angew. Chem. **63** (1951) 118.

[3] Diese Substanzen wurden uns von Herrn Dr. R. Meier, Chemisches Institut der Univ. Freiburg, freundlicherweise zur Verfügung gestellt, wofür wir Herrn Dr. Meier auch an dieser Stelle bestens danken.

[4] D. Vorländer, Ber. dtsch. chem. Ges. **40** (1907) 1423.

[5] Wir möchten Herrn Dr. Wiegand auch an dieser Stelle sehr herzlich für die Überlassung dieser Substanz danken.

[6] R. N. Beale und E. M. F. Roe, J. Physique Radium **15** (1954) 595.

ordnung gegeben. Bei den Angaben über Azoxyanisol sind dabei auch die in der früheren Arbeit[1] an den festen und flüssigen Phasen erhaltenen Ergebnisse berücksichtigt.

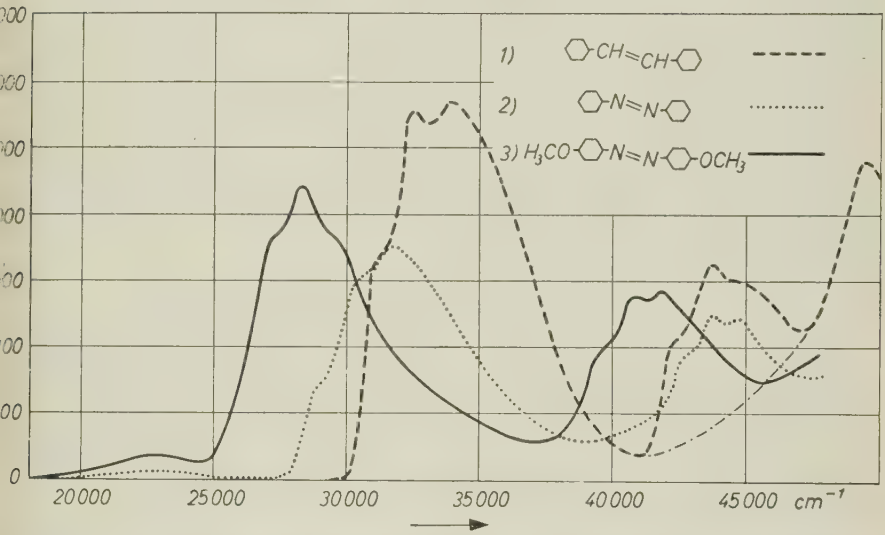


Abb. 1. UV-Absorptionsspektren von Stilben (1), Azobenzol (2) und Azoanisol (3)

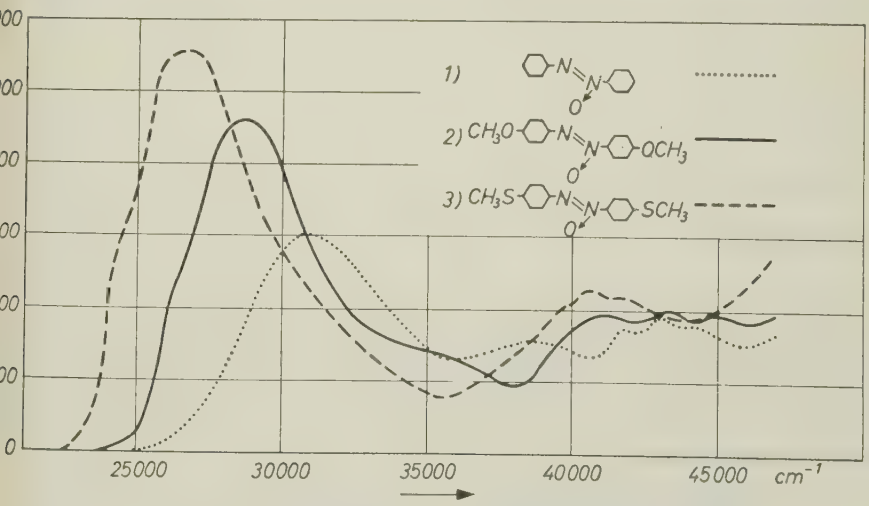


Abb. 2. UV-Absorptionsspektren von Azoxybenzol (1), Azoxyanisol (2) und Azoxythioanisol (3)

III. Die π-Elektronenzustände von Stilben, Azobenzol und Azoxybenzol nach der m. o.-Theorie

Um unsere Spektren auf der Grundlage der Theorie der molecular orbitals[7, 8] diskutieren zu können, gehen wir von den π-Elektronenzuständen des Stilbens, Azobenzols und Azoxybenzols aus. Wir haben dieselben für Azobenzol und Azoxybenzol in der üblichen Weise als Linearkombinationen atomarer p-Elektronenzustände unter Vernachlässigung der Überlappungsintegrale berechnet. Die Termwerte des Stilbens sind dem Buch von Pullman[7] entnommen und auf den Fall vernachlässigter Überlappung umgerechnet. Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung der für die Berechnung benützten (halbempirischen) Daten (zum Teil entnommen aus[7, 8, 9, 10]).

Tabelle 1. *Coulomb- und Resonanzintegrale*

	Stilben	Azobenzol	Azoxybenzol
Coulombintegrale der $-\overset{\vert}{C}=$	α_c	α_c	α_c
Resonanzintegrale der $-\overset{\vert}{C}=\overset{\vert}{C}-$	β	β	β
Resonanzintegrale der $=\overset{\vert}{C}-N=$		β	β
Coulombintegrale der $-N=$		$\alpha_c + 0{,}5\,\beta$	$\alpha_c + 0{,}5\,\beta$
Resonanzintegrale der $-N=N-$		β	β
Coulombintegral des $-\overset{\cdot}{N}=$			$\alpha_c + 1{,}5\,\beta$
Coulombintegral des $\rightarrow\overset{\cdot}{O}$			$\alpha_c + \beta$
Resonanzintegral der $-N=\overset{\cdot}{O}$			$\sqrt{0{,}5}\cdot\beta$

Die Überlappungsintegrale wurden deshalb vernachlässigt, weil die Normalisierung der Wellenfunktion und die Berechnung der Ladungsverteilung, der Übergangsmomente und des π-Bindungsgrads

[7] B. Pullman und A. Pullman, Les théories éléctroniques de la chimie organique. Paris, Masson 1952.

[8] C. A. Coulson, Valence. Oxford Clarendon Press 1952.

[9] G. W. Wheland, J. Amer. chem. Soc. **64** (1942) 900.

[10] H. C. Longuet-Higgins, J. chem. Physics **18** (1950) 275.

dadurch wesentlich vereinfacht wird. Ihre Vernachlässigung wirkt sich in erster Linie auf die Lage der Energieniveaus aus, weniger stark bei der Berechnung der Übergangsmomente und der relativen Stärke der Doppelbindungen.

Die Tab. 2 bis 4 bringen die Ergebnisse. Der Index i kennzeichnet die verschiedenen π-Elektronenzustände. Ihre Energiewerte E_i sind in der üblichen, von speziellen α_c- und β-Werten unabhängigen Darstellungsweise angegeben, indem die Größen k_i aufgeführt sind, aus denen sich die E_i nach $E_i = \alpha_c - k_i\beta$ ergeben. Die rechte Spalte enthält die molekularen Wellenfunktionen ψ_i. Die Numerierung r der Atome ist dem bei jeder Tabelle stehenden Strukturbild des Moleküls zu entnehmen. Die bei Stilben und Azobenzol in der 2. Spalte stehenden Buchstaben A und S geben an, ob der betreffende Zustand symmetrisch oder antimetrisch zu der durch den Index gekennzeichneten Achse liegt. Es beziehen sich diese Angaben auf ein vereinfachtes Molekülmodell, in welchem die Vinyl- bzw. die Azogruppe mit den anschließenden Kohlenstoffatomen auf einer Geraden liegend angenommen wurde. Die y-Achse ist die Moleküllängsachse, die x-Achse die in der Molekülebene liegende Querachse. Die in der ersten Spalte stehenden griechischen Buchstaben sind die Niveau-Bezeichnungen, die wir im folgenden benutzen wollen. Zustände, die in allen Verbindungen die gleiche Bezeichnung führen, sind einander nicht allein in ihren Energiewerten ähnlich, sondern auch bezüglich der Lage der Knotenflächen und der Ladungsverteilung. Für die π-Zustände des Stilbens und des Azobenzols gilt aus Symmetriegründen: $c_{r'} = \pm c_r$ (vgl. Tab. 2 und 3). Eine analoge Beziehung besteht bei Azoxybenzol: $c_{r'} = \alpha \cdot c_r$. α hängt vom π-Elektronenzustand ab und ist positiv für Zustände, denen beim Stilben und Azobenzol symmetrische Zustände entsprechen, negativ für diejenigen, denen antimetrische Zustände entsprechen.

Die mit Φ bezeichneten Zustände treten in allen Molekülen auf, in denen parasubstituierte Benzolringe vorkommen. Sie sind die einzigen, die antimetrisch zur Paraachse sind und sind dementsprechend auf die Phenylkerne lokalisiert. π_0 bezeichnet einen Zustand, der nur im Azoxybenzol vorkommt, dem im Stilben und Azobenzol kein anderer entspricht. Er ist durch die Anlagerung des Sauerstoffs an die Azogruppe entstanden und trägt wesentlich zu der hohen Ladungsdichte am Sauerstoff bei. Die Abb. 3 bis 5 zeigen die Ladungsverteilung[8] und den π-Bindungsgrad[8], wie sie sich mit den Werten der Tab. 1 berechnen.

Während sich für Stilben die für Kohlenwasserstoffe mit einem konjugierten System von Doppelbindungen charakteristische gleiche Ladungsverteilung ergibt, zeigt die Azogruppe des Azobenzols infolge der höheren Elektronegativität des Stickstoffs einen kleinen Ladungsüberschuß, der hauptsächlich von den substituierten und den dazu

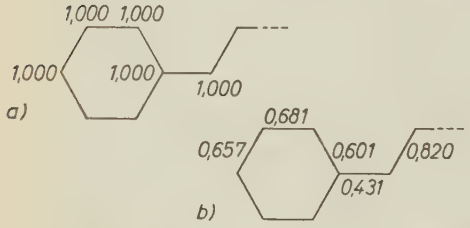


Abb. 3. Stilben. a) Ladungsvertlg. der π-Elektronen, b) π-Bindungsgrad

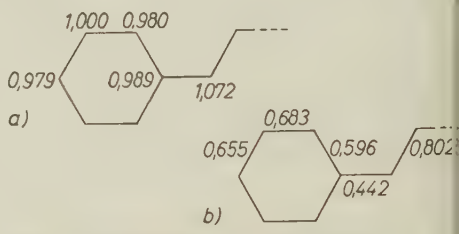


Abb. 4. Azobenzol. a) Ladungsvertlg. der π-Elektronen, b) π-Bindungsgrad

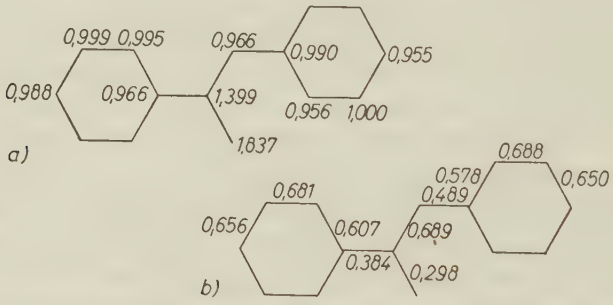


Abb. 5. Azoxybenzol. a) Ladungsvertlg. der π-Elektronen, b) π-Bindungsgrad

in Ortho- und Parastellung liegenden Kohlenstoffatomen der Phenylkerne stammt. Im Azoxybenzol tritt eine besonders hohe Ladungsdichte beim Sauerstoff auf, die vor allem geometrische Gründe hat, während die zwar kleinere aber immer noch verhältnismäßig große Ladungsdichte am benachbarten Stickstoff auf die Erhöhung des Coulombintegrals zurückzuführen ist. Der Unterschied im Beitrag der beiden Phenylkerne zum Ladungsüberschuß der $N \rightarrow O$-Gruppe hat ebenfalls geometrische Gründe. Wie bei Azobenzol sind es die substituierten und die dazu in Ortho- und Parastellung liegenden Kohlenstoffatome, die Ladung abgeben. Auch der dreiwertige Stickstoff hat eine unter 1,0 liegende Ladungsdichte.

Am Doppelbindungscharakter ändert sich beim Übergang von Stilben zu Azobenzol nur wenig. Den höchsten Doppelbindungsgrad

Tabelle 2. *Stilben. π-Elektronenzustände (ohne Überlappung)*

Bezeichnung	Symmetrie	k_i	ψ_i
π_5*	$A_x S_y$	2,2105	$-0{,}3816(\varphi_1-\varphi_{1'})+0{,}2642(\varphi_2-\varphi_{2'}+\varphi_6-\varphi_{6'})-0{,}2023(\varphi_3-\varphi_{3'}+\varphi_5-\varphi_{5'})+0{,}1831(\varphi_4-\varphi_{4'})+0{,}3152(\varphi_7-\varphi_{7'})$
π_4*	$S_x S_y$	2,0640	$-0{,}3345(\varphi_1+\varphi_{1'})+0{,}2907(\varphi_2+\varphi_{2'}+\varphi_6+\varphi_{6'})-0{,}2655(\varphi_3+\varphi_{3'}+\varphi_5+\varphi_{5'})+0{,}2573(\varphi_4+\varphi_{4'})+0{,}1090(\varphi_7+\varphi_{7'})$
π_3*	$A_x S_y$	1,5045	$0{,}2042(\varphi_1-\varphi_{1'})+0{,}0487(\varphi_2-\varphi_{2'}+\varphi_6-\varphi_{6'})-0{,}2774(\varphi_3-\varphi_{3'}+\varphi_5-\varphi_{5'})+0{,}3687(\varphi_4-\varphi_{4'})-0{,}4046(\varphi_7-\varphi_{7'})$
π_2*	$S_x S_y$	1,1554	$0{,}3918(\varphi_1+\varphi_{1'})-0{,}1354(\varphi_2+\varphi_{2'}+\varphi_6+\varphi_{6'})-0{,}2353(\varphi_3+\varphi_{3'}+\varphi_5+\varphi_{5'})+0{,}4074(\varphi_4+\varphi_{4'})-0{,}1818(\varphi_7+\varphi_{7'})$
Φ_2*	$A_x A_y$	1,0000	$0{,}3535(\varphi_2-\varphi_{2'}-\varphi_6+\varphi_{6'})-0{,}3535(\varphi_3-\varphi_{3'}-\varphi_5+\varphi_{5'})$
Φ_1*	$S_x A_y$	1,0000	$0{,}3535(\varphi_2+\varphi_{2'}-\varphi_6-\varphi_{6'})-0{,}3535(\varphi_3+\varphi_{3'}-\varphi_5-\varphi_{5'})$
π_1*	$A_x S_y$	0,5045	$0{,}2173(\varphi_1-\varphi_{1'})-0{,}2738(\varphi_2-\varphi_{2'}+\varphi_6-\varphi_{6'})-0{,}0791(\varphi_3-\varphi_{3'}+\varphi_5-\varphi_{5'})+0{,}3137(\varphi_4-\varphi_{4'})+0{,}4380(\varphi_7-\varphi_{7'})$
π_1	$S_x S_y$	−0,5045	$-0{,}2173(\varphi_1+\varphi_{1'})-0{,}2738(\varphi_2+\varphi_{2'}+\varphi_6+\varphi_{6'})+0{,}0791(\varphi_3+\varphi_{3'}+\varphi_5+\varphi_{5'})+0{,}3137(\varphi_4+\varphi_{4'})+0{,}4380(\varphi_7+\varphi_{7'})$
Φ_1	$A_x A_y$	−1,0000	$0{,}3535(\varphi_2-\varphi_{2'}-\varphi_6+\varphi_{6'})+0{,}3535(\varphi_3-\varphi_{3'}-\varphi_5+\varphi_{5'})$
Φ_2	$S_x A_y$	−1,0000	$0{,}3535(\varphi_2+\varphi_{2'}-\varphi_6-\varphi_{6'})+0{,}3535(\varphi_3+\varphi_{3'}-\varphi_5-\varphi_{5'})$
π_2	$A_x S_y$	−1,1554	$-0{,}3918(\varphi_1-\varphi_{1'})-0{,}1354(\varphi_2-\varphi_{2'}+\varphi_6-\varphi_{6'})+0{,}2353(\varphi_3-\varphi_{3'}+\varphi_5-\varphi_{5'})+0{,}4074(\varphi_4-\varphi_{4'})-0{,}1818(\varphi_7-\varphi_{7'})$
π_3	$S_x S_y$	−1,5045	$-0{,}2042(\varphi_1+\varphi_{1'})+0{,}0487(\varphi_2+\varphi_{2'}+\varphi_6+\varphi_{6'})+0{,}2774(\varphi_3+\varphi_{3'}+\varphi_5+\varphi_{5'})+0{,}3687(\varphi_4+\varphi_{4'})-0{,}4046(\varphi_7+\varphi_{7'})$
π_4	$A_x S_y$	−2,0640	$+0{,}3345(\varphi_1-\varphi_{1'})+0{,}2907(\varphi_2-\varphi_{2'}+\varphi_6-\varphi_{6'})+0{,}2655(\varphi_3-\varphi_{3'}+\varphi_5-\varphi_{5'})+0{,}2573(\varphi_4-\varphi_{4'})+0{,}1090(\varphi_7-\varphi_{7'})$
π_5	$S_x S_y$	−2,2105	$+0{,}3816(\varphi_1+\varphi_{1'})+0{,}2642(\varphi_2+\varphi_{2'}+\varphi_6+\varphi_{6'})+0{,}2023(\varphi_3+\varphi_{3'}+\varphi_5+\varphi_{5'})+0{,}1831(\varphi_4+\varphi_{4'})+0{,}3152(\varphi_7+\varphi_{7'})$

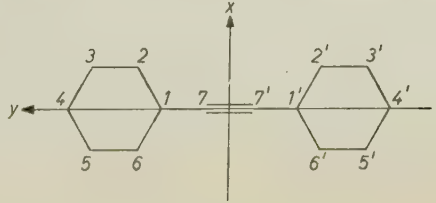
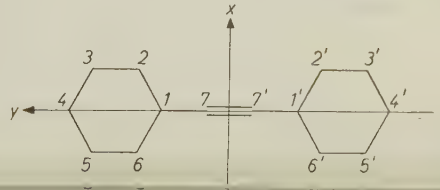


Tabelle 3. *Azobenzol. π-Elektronenzustände (ohne Überlappung)*

Bezeichnung	Symmetrie	k_i	ψ_i
π_5*	$A_x S_y$	2,1389	
π_4*	$S_x S_y$	2,0540	
π_3*	$A_x S_y$	1,3591	$0{,}3013\,(\varphi_1-\varphi_{1'})-0{,}0294\,(\varphi_2-\varphi_{2'}+\varphi_6-\varphi_{6'})-0{,}2614\,(\varphi_3-\varphi_{3'}+\varphi_5-\varphi_{5'})+0{,}3846\,(\varphi_4-\varphi_{4'})-0{,}3507\,(\varphi_7-\varphi_{7'})$
π_2*	$S_x S_y$	1,1278	$0{,}3986\,(\varphi_1+\varphi_{1'})\;\;0{,}1489\,(\varphi_2+\varphi_{2'}+\varphi_6+\varphi_{6'})-0{,}2307\,(\varphi_3+\varphi_{3'}+\varphi_5+\varphi_{5'})+0{,}4091\,(\varphi_4+\varphi_{4'})\;\;0{,}1517\,(\varphi_7+\varphi_{7'})$
Φ_2*	$A_x A_y$	1,0000	$0{,}3535\,(\varphi_2-\varphi_{2'}-\varphi_6+\varphi_{6'})-0{,}3535\,(\varphi_3-\varphi_{3'}-\varphi_5+\varphi_{5'})$
Φ_1*	$S_x A_y$	1,0000	$0{,}3535\,(\varphi_2+\varphi_{2'}-\varphi_6-\varphi_{6'})-0{,}3535\,(\varphi_3+\varphi_{3'}-\varphi_5+\varphi_{5'})$
π_1*	$A_x S_y$	0,2767	$0{,}1137\,(\varphi_1-\varphi_{1'})-0{,}2702\,(\varphi_2-\varphi_{2'}+\varphi_6-\varphi_{6'})-0{,}0389\,(\varphi_3-\varphi_{3'}+\varphi_5-\varphi_{5'})+0{,}2810\,(\varphi_4-\varphi_{4'})+0{,}5090\,(\varphi_7-\varphi_{7'})$
π_1	$S_x S_y$	− 0,6597	$-0{,}2929\,(\varphi_1+\varphi_{1'})\;\;0{,}2709\,(\varphi_2+\varphi_{2'}+\varphi_6+\varphi_{6'})+0{,}1142\,(\varphi_3+\varphi_{3'}+\varphi_5+\varphi_{5'})+0{,}3462\,(\varphi_4+\varphi_{4'})+0{,}3485\,(\varphi_7+\varphi_{7'})$
Φ_1	$A_x A_y$	− 1,0000	$0{,}3535\,(\varphi_2-\varphi_{2'}-\varphi_6+\varphi_{6'})+0{,}3535\,(\varphi_3-\varphi_{3'}-\varphi_5+\varphi_{5'})$
Φ_2	$S_x A_y$	− 1,0000	$0{,}3535\,(\varphi_2+\varphi_{2'}-\varphi_6-\varphi_{6'})+0{,}3535\,(\varphi_3+\varphi_{3'}-\varphi_5-\varphi_{5'})$
π_2	$A_x S_y$	− 1,1961	$0{,}3791\,(\varphi_1-\varphi_{1'})\;\;0{,}1150\,(\varphi_2-\varphi_{2'}+\varphi_6-\varphi_{6'})+0{,}2416\,(\varphi_3-\varphi_{3'}+\varphi_5-\varphi_{5'})+0{,}4039\,(\varphi_4-\varphi_{4'})-0{,}2235\,(\varphi_7-\varphi_{7'})$
π_3	$S_x S_y$	− 1,6678	$-0{,}0651\,(\varphi_1+\varphi_{1'})+0{,}1398\,(\varphi_2+\varphi_{2'}+\varphi_6+\varphi_{6'})+0{,}2983\,(\varphi_3+\varphi_{3'}+\varphi_5+\varphi_{5'})+0{,}3577\,(\varphi_4+\varphi_{4'})-0{,}3882\,(\varphi_7+\varphi_{7'})$
π_4	$A_x S_y$	− 2,0786	$0{,}3427\,(\varphi_1-\varphi_{1'})+0{,}2897\,(\varphi_2-\varphi_{2'}+\varphi_6-\varphi_{6'})+0{,}2595\,(\varphi_3-\varphi_{3'}+\varphi_5-\varphi_{5'})+0{,}2497\,(\varphi_4-\varphi_{4'})+0{,}1329\,(\varphi_7-\varphi_{7'})$
π_5	$S_x S_y$	− 2,3543	$0{,}3784\,(\varphi_1+\varphi_{1'})+0{,}2239\,(\varphi_2+\varphi_{2'}+\varphi_6+\varphi_{6'})+0{,}1488\,(\varphi_3+\varphi_{3'}+\varphi_5+\varphi_{5'})+0{,}1264\,(\varphi_4+\varphi_{4'})+0{,}4430\,(\varphi_7+\varphi_{7'})$



zu Tab. 3

zu Tab. 4

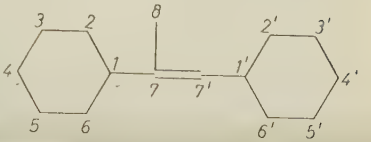


Tabelle 4. *Azoxybenzol. π-Elektronenzustände (ohne Überlappung)*

Bezeichnung	k_i	ψ_i
π_3*	1,2907	$0{,}2692\,\varphi_1 - 0{,}0522(\varphi_2 + \varphi_6) - 0{,}2018(\varphi_3 + \varphi_5) + 0{,}3127\,\varphi_4 - 0{,}2430\,\varphi_7 + 0{,}0750\,\varphi_8$ $- 0{,}3943\,\varphi_{1'} - 0{,}0765(\varphi_{2'} + \varphi_{6'}) + 0{,}2955(\varphi_{3'} + \varphi_{5'}) - 0{,}4579\,\varphi_{4'} - 0{,}3559\,\varphi_{7'}$
π_2*	1,1097	$0{,}4678\,\varphi_1 - 0{,}1832(\varphi_2 + \varphi_6) - 0{,}2645(\varphi_3 + \varphi_5) + 0{,}4767\,\varphi_4 - 0{,}1528\,\varphi_7 + 0{,}0512\,\varphi_8$ $+ 0{,}3222\,\varphi_{1'} - 0{,}1262(\varphi_{2'} + \varphi_{6'}) - 0{,}1822(\varphi_{3'} + \varphi_{5'}) + 0{,}3284\,\varphi_{4'} - 0{,}1052\,\varphi_{7'}$
Φ_2*	1,0000	$0{,}3535(\varphi_2 - \varphi_{2'} - \varphi_6 + \varphi_{6'}) - 0{,}3535(\varphi_3 - \varphi_{3'} - \varphi_5 + \varphi_{5'})$
Φ_1*	1,0000	$0{,}3535(\varphi_2 + \varphi_{2'} - \varphi_5 - \varphi_{6'}) - 0{,}3535(\varphi_3 + \varphi_{3'} - \varphi_5 - \varphi_{5'})$
π_1*	0,1457	$0{,}0484\,\varphi_1 - 0{,}2206(\varphi_2 + \varphi_6) - 0{,}0162(\varphi_3 + \varphi_5) + 0{,}2229\,\varphi_4 + 0{,}4341\,\varphi_7 - 0{,}2679\,\varphi_8$ $- 0{,}0639\,\varphi_{1'} + 0{,}2913(\varphi_{2'} + \varphi_{6'}) + 0{,}0215(\varphi_{3'} + \varphi_{5'}) - 0{,}2944\,\varphi_{4'} - 0{,}5733\,\varphi_{7'}$
π_1	− 0,6212	$-0{,}2117\,\varphi_1 - 0{,}2104(\varphi_2 + \varphi_6) + 0{,}0810(\varphi_3 + \varphi_5) + 0{,}2608\,\varphi_4 + 0{,}2894\,\varphi_7 - 0{,}5401\,\varphi_8$ $- 0{,}2483\,\varphi_{1'} - 0{,}2468(\varphi_{2'} + \varphi_{6'}) + 0{,}0950(\varphi_{3'} + \varphi_{5'}) + 0{,}3058\,\varphi_{4'} + 0{,}3393\,\varphi_{7'}$
Φ_1	− 1,0000	$0{,}3535(\varphi_2 - \varphi_{2'} - \varphi_6 + \varphi_{6'}) + 0{,}3535(\varphi_3 - \varphi_{3'} - \varphi_5 + \varphi_{5'})$
Φ_2	− 1,0000	$0{,}3535(\varphi_2 + \varphi_{2'} - \varphi_6 - \varphi_{6'}) + 0{,}3535(\varphi_3 + \varphi_{3'} - \varphi_5 - \varphi_{5'})$
π_0	− 1,0000	$0{,}4472\,\varphi_1 - 0{,}2236(\varphi_2 + \varphi_6) + 0{,}2236(\varphi_3 + \varphi_5) + 0{,}4472\,\varphi_4 + 0{,}6324\,\varphi_8$
π_2	1,2889	$-0{,}1418\,\varphi_1 - 0{,}0278(\varphi_2 + \varphi_6) + 0{,}1059(\varphi_3 + \varphi_5) + 0{,}1644\,\varphi_4 - 0{,}1271\,\varphi_7 - 0{,}3111\,\varphi_8$ $+ 0{,}4338\,\varphi_{1'} + 0{,}0852(\varphi_{2'} + \varphi_{6'}) - 0{,}3239(\varphi_{3'} + \varphi_{5'}) - 0{,}5026\,\varphi_{4'} + 0{,}3886\,\varphi_{7'}$
π_3	− 1,8657	$0{,}1867\,\varphi_1 + 0{,}3082(\varphi_2 + \varphi_6) + 0{,}3881(\varphi_3 + \varphi_5) + 0{,}4161\,\varphi_4 - 0{,}2679\,\varphi_7 - 0{,}2188\,\varphi_8$ $0{,}0905\,\varphi_{1'} + 0{,}1494(\varphi_{2'} + \varphi_{6'}) + 0{,}1882(\varphi_{3'} + \varphi_{5'}) + 0{,}2017\,\varphi_{4'} - 0{,}1299\,\varphi_{7'}$
π_4	− 2,1005	$0{,}2262\,\varphi_1 + 0{,}1840(\varphi_2 + \varphi_6) + 0{,}1602(\varphi_3 + \varphi_5) + 0{,}1525\,\varphi_4 + 0{,}1072\,\varphi_7 + 0{,}0689\,\varphi_8$ $- 0{,}4442\,\varphi_{1'} - 0{,}3612(\varphi_{2'} + \varphi_{6'}) - 0{,}3146(\varphi_{3'} + \varphi_{5'}) - 0{,}2995\,\varphi_{4'} - 0{,}2105\,\varphi_{7'}$
π_5	− 2,8277	$0{,}3632\,\varphi_1 + 0{,}1541(\varphi_2 + \varphi_6) + 0{,}0727(\varphi_3 + \varphi_5) + 0{,}0514\,\varphi_4 + 0{,}7187\,\varphi_7 + 0{,}2780\,\varphi_8$ $0{,}1993\,\varphi_{1'} + 0{,}0846(\varphi_{2'} + \varphi_{6'}) + 0{,}0399(\varphi_{3'} + \varphi_{5'}) + 0{,}0282\,\varphi_{4'} + 0{,}3944\,\varphi_{7'}$

weist die Vinyl- bzw. Azogruppe auf. Die Bindungen $C_{arom}-C_{aliph}$, bzw. die Bindungen $N-C$ zeigen ebenfalls einen Doppelbindungscharakter, der die Verringerung der Bindungsabstände von 1,54 Å auf 1,44 Å beim Stilben[11], bzw. von 1,47 Å auf 1,40 Å beim Azobenzol[12] verständlich macht. Im Azoxybenzol ist die N-N-Bindung schwächer geworden. Sie zeigt aber immer noch den stärksten Doppelbindungscharakter. Den geringsten zeigt die $N\rightarrow O$-Bindung. Es rechtfertigt dies bis zu einem gewissen Grade die Annahme eines kleineren Resonanzintegrals für diese Bindung. Die beiden Phenylringe verhalten sich etwas verschieden, jedoch sind die Unterschiede gegenüber Stilben oder Azobenzol in beiden Fällen gering. Von den beiden N-C-Bindungen ist die eine stärker, die andere schwächer als bei Azobenzol.

Tab. 5 bringt die für die Spektren interessierenden Termdifferenzen als Vielfache des Resonanzintegrals β. Sie stellen bekanntlich jeweils den Mittelwert der Energie des Singulett- und zugehörigen Triplettübergangs dar. Es sind nur diejenigen Übergänge aufgeführt, die zur Deutung der von uns aufgenommenen Spektren in Frage kommen. Ihre Reihenfolge ist mit Rücksicht auf Tab. 7 gewählt. Neben den Energiewerten sind die Übergangswahrscheinlichkeit Q^2 und der Winkel δ, den das Übergangsmoment mit der Moleküllängsachse*) bildet, angegeben. Hierbei ist die gewinkelte Struktur von Stilben und Azobenzol nach den Strukturanalysen von Robertson[11, 12] berücksichtigt. Für den Winkel zwischen der Moleküllängsachse und den Paraachsen wurde der Wert 10° angesetzt. Der Drehsinn von δ wurde so gewählt, daß sich für die Paraachsen $\delta = -10°$ ergibt. Für Azoxybenzol, von welchem noch keine Strukturbestimmung vorliegt, ist die Struktur des Azobenzolmoleküls übernommen und der Sauerstoff mit einem N-O-Abstand von 1,34 Å und einem Bindungswinkel von 120° zur $N=N$-Bindung angenommen worden. Aus der Übergangswahrscheinlichkeit erhält man den f-Wert einer Bande nach der Formel $f = 1{,}085 \cdot 10^{-5}\, \nu G Q^2$ (ν ist die Wellenzahl des Absorptionsmaximums, G der Grad der Entartung). Im einzelnen soll die Tabelle bei der Deutung der Spektren noch eingehender besprochen werden.

[11] J. M. Robertson und I. Woodward, Proc. Roy. Soc. London A **162** (1937) 568.

[12] J. J. de Lange, J. M. Robertson und I. Woodward, Proc. Roy. Soc. London A **171** (1939) 398.

*) Unter Moleküllängsachse verstehen wir die lange Achse des Ellipsoids, das den Wirkunsbereich des Moleküls optimal annähert. Sie wurde an Hand von Kalottenmodellen bestimmt.

Tabelle 5. *Energie der π-Elektronenübergänge, Übergangswahrscheinlichkeit und Lage des Übergangsmoments (ohne Überlappung).* Vgl. Text

Übergang	Stilben			Azobenzol			Azoxybenzol		
	Energie in Einheiten β	Q^2	δ	Energie in Einheiten β	Q^2	δ	Energie in Einheiten β	Q^2	δ
$\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$	1,0090	5,26	+ 4°	0,9364	4,88	+ 5°	0,7669	3,71	+17°
$\Phi_1 \rightarrow \pi_1^*$	1,5045	0,72	+80°	1,2767	0,55	+80°	1,1457	0,43	+80°
$\Phi_2 \rightarrow \pi_1^*$	1,5045	0,00	—	1,2767	0,00	—	1,1457	0,01	+80°
$\pi_0 \rightarrow \pi_1^*$							1,1457	1,02	−26°
$\pi_2 \rightarrow \pi_1^*$	1,6599	0,00	—	1,4728	0,00	—	1,4346	0,53	−27°
$\pi_3 \rightarrow \pi_1^*$	2,0090	0,21	−43°	1,9445	0,19	−55°	2,0114	0,005	−84°
$\pi_1 \rightarrow \Phi_1^*$	1,5045	0,72	+80°	1,6597	0,85	+80°	1,6212	0,58	+80°
$\pi_1 \rightarrow \Phi_2^*$	1,5045	0,00	—	1,6597	0,00	—	1,6212	0,004	+80°
$\pi_4 \rightarrow \pi_1^*$	2,5685	0,00	—	2,3553	0,00	—	2,2462	0,008	−45°

Bevor wir hierzu übergehen, diskutieren wir noch kurz den Einfluß der Vernachlässigung der Überlappung. Berücksichtigt man letztere bei Stilben und Azobenzol, so erhält man das in der Tab. 6 dargestellte Termschema. Die Energie eines Niveaus ist hier $E_i = \alpha_c + m_i\gamma$. In der Tabelle sind die Werte von m_i angegeben. Es ist $\gamma = \beta - S\alpha_c$. Das Überlappungsintegral S wurde, wie üblich, gleich 0,25 gesetzt. Die Werte für Stilben sind dem Buch von B. PULLMAN[7] entnommen.

Tabelle 6. *π-Elektronenzustände (mit Überlappung).* Vgl. Text

	Symmetrie	Stilben	Azobenzol
	$A_x \quad S_y$	− 4,9411	
	$S_x \quad S_y$	− 4,2646	
π_3^*	$A_x \quad S_y$	− 2,4121	
π_2^*	$S_x \quad S_y$	− 1,6247	− 1,5017
Φ_2^*	$A_x \quad A_y$	− 1,3333	− 1,3333
Φ_1^*	$S_x \quad A_y$	− 1,3333	− 1,3333
π_1^*	$A_x \quad S_y$	− 0,5771	− 0,3180
π_1	$S_x \quad S_y$	0,4478	0,5693
Φ_1	$A_x \quad A_y$	0,8000	0,8000
Φ_2	$S_x \quad A_y$	0,8000	0,8000
π_2	$A_x \quad S_y$	0,8965	0,9464
π_3	$S_x \quad S_y$	1,0934	1,2441
π_4	$A_x \quad S_y$	1,3615	1,3792
π_5	$S_x \quad S_y$	1,4237	1,6199

Diejenigen für Azobenzol sind daraus nach der Gleichung $\Delta E_i = \sum_r (c_r^i)^2 \cdot \Delta\alpha_r$ berechnet worden[13]. ΔE_i bedeutet die Energieänderung des i-ten Zustandes, wenn das Coulombintegral des r-ten Atoms um $\Delta\alpha_r$ geändert wird. $(c_r^i)^2$ ist die Ladungsdichte, die der i-te Zustand am r-ten Atom aufweist. Bei der Berechnung wurde für den Stickstoff $\alpha_N = \alpha_c + 0{,}5\,\gamma$ gesetzt. Alle übrigen Coulombintegrale blieben ungeändert.

Der Vergleich mit den Werten der Tab. 2 und 3 zeigt eine starke Verschiebung der Terme, die Reihenfolge derselben bleibt jedoch ungeändert. Tab. 7 bringt die entsprechenden Energien der Übergänge. Vergleicht man dieselben mit den Werten der Tab. 5, so erkennt man, daß der $\Phi \rightarrow \pi_1^*$-Übergang nun auch beim Stilben tiefer als der $\pi_1 \rightarrow \Phi^*$-Übergang liegt und daß die Reihenfolge der $\pi_1 \rightarrow \Phi^*$- und der $\pi_3 \rightarrow \pi_1^*$-Übergänge gewechselt hat. Für den Vergleich mit dem beobachteten Spektrum ist natürlich die Reihenfolge der Tab. 7 maßgebend. Wir haben dieselbe deswegen schon in Tab. 5 angewendet. Die Verschiebung der Energiewerte beim Übergang vom Stilben zum Azobenzol ist in Tab. 7 ganz ähnlich wie in Tab. 5. Wir können die ohne Überlappung berechneten Werte durchaus wenigstens zur Diskussion der Bandenverschiebungen beim Vergleich ähnlicher Verbindungen benutzen. Zur Einordnung des Azoxybenzol-Überganges $\pi_0 \rightarrow \pi_1^*$ in Tab. 5 wurde angenommen, daß die Berücksichtigung der Überlappung auch bei diesem Molekül keine Änderung der Reihenfolge der Terme verursacht. Die Energie dieses Überganges muß dann ungefähr gleich der des Überganges $\Phi_1 \rightarrow \pi_1^*$ sein.

Tabelle 7. *Übergangsenergien mit Berücksichtigung der Überlappung*

Übergang	Stilben: Energie in Einh. γ	Azobenzol: Energie in Einh. γ
$\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$	1,0249	0,8873
$\Phi_{1,2} \rightarrow \pi_1^*$	1,3771	1,1180
$\pi_2 \rightarrow \pi_1^*$	1,4736	1,2644
$\pi_3 \rightarrow \pi_1^*$	1,6705	1,5621
$\pi_1 \rightarrow \Phi_{1,2}^*$	1,7811	1,9026
$\pi_4 \rightarrow \pi_1^*$	1,9386	1,6972
$\pi_5 \rightarrow \pi_1^*$	2,0008	1,9379

[13] C. A. Coulson und H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **191** (1947) 39.

IV. Diskussion der Spektren

a) Stilben

Zur Diskussion der Spektren gehen wir - wie Birnbaum, Linford und Style[14] in ihrer Arbeit über Azobenzolderivate — von dem verhältnismäßig einfachen Spektrum des Stilbens aus, benutzen aber das mit Berücksichtigung der Überlappung berechnete Termschema der Tab. 6 und die daraus sich ergebenden Übergangsenergien der Tab. 7. Der Vergleich der Frequenzen zwischen theoretischem und experimentellem Spektrum genügt allerdings nicht, um eine Zuordnung durchzuführen. Man muß noch die Intensitäten und — wenn möglich — auch die Polarisationsverhältnisse dazunehmen. Wie wir oben schon bemerkt haben, gelten die Übergangswahrscheinlichkeiten Q^2 und die Winkel δ der Übergangsmomente der Tab. 5 auch für Tab. 7.

Die langwelligste und zugleich stärkste Bande des Stilbens ist offensichtlich dem Übergang $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$ zuzuordnen. Ihre Intensität, der experimentelle f-Wert, beträgt $f_{exp} = 0{,}77$, während sich theoretisch $f_{th} = 1{,}94$ ergibt. Das Verhältnis $f_{exp} : f_{th} = 0{,}40$ entspricht den Erwartungen, denn erfahrungsgemäß[7] liegt dieser Wert meist zwischen 0,25 und 0,45. Die Zuordnung dieser Bande und der Intensitätsvergleich wurden schon von Mulliken[15] vorgenommen, der aus ihrer Intensitätsabnahme beim Übergang zum cis-Stilben schließen konnte, daß sie in der Moleküllängsachse polarisiert ist.

Die zweite Bande bei 43700 cm^{-1} ordnen wir dem Übergang $\Phi_1 \rightarrow \pi_1^*$ zu. Grenzt man das Absorptionsgebiet dieser Bande durch die strich-punktierte Kurve (Abb. 1) ab, so erhält man für die Intensität f_{exp} den Wert 0,164. Der theoretische Wert beträgt 0,343; also $f_{exp} : f_{th} = 0{,}48$. Dieser Wert ist ziemlich groß. Die Absorption im Gebiet zwischen 41000 und 47000 cm^{-1} läßt sich also möglicherweise nicht *allein* durch den Übergang $\Phi_1 \rightarrow \pi_1^*$ erklären. Die Zuordnung dieses Übergangs zur 43 700 cm^{-1}-Bande können wir aber später noch erhärten, indem wir sie über Azobenzol und Azoxybenzol auf Azoxyanisol übernehmen, wo wir die ausgeprägte Querpolarisation ($\delta = 80°$) experimentell bestätigt finden.

Für die dritte Bande, bei 49 500 cm^{-1}, sind weder Intensität noch Polarisation bekannt. Wir verzichten daher auf ihre Zuordnung, da der Frequenzvergleich allein zu unsicher ist.

---

[14] P. P. Birnbaum, J. H. Linford und D. W. Style, Trans. Faraday Soc. **49** (1953) 735.

[15] R. S. Mulliken und C. A. Rieke, Rep. Progr. Physics 8 (1941) 231.

b) Azobenzol und Azoanisol

Der $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$-Übergang ist im *Azobenzol*spektrum (Abb. 1) etwas rotverschoben, wie es auch die Theorie erwarten läßt. Der experimentelle f-Wert beträgt 0,461, der theoretische 1,70. Das Verhältnis $f_{exp} : f_{th} = 0{,}27$ ist wesentlich kleiner als bei Stilben, liegt aber noch im üblichen Bereich.

Die zweite Bande bei 44 000 cm^{-1} zeigt nicht die nach Tab. 7 erwartete Rotverschiebung. Ihre Intensität scheint ebenfalls geringer zu sein als im Stilben. Eine quantitative Angabe der Intensität ist hier aber noch schwieriger als bei Stilben. Wir gehen deshalb nicht weiter darauf ein. Es ist aber wohl keine Frage, daß es sich auch hier um den $\Phi_1 \rightarrow \pi_1^*$-Übergang handelt.

Im Sichtbaren, bei 22 700 cm^{-1}, tritt eine schwache neue Bande auf. Sie ist schon von Kasha[16] als $n \rightarrow \pi$-Übergang gedeutet worden: Durch die beiden nichtbindenden Elektronenpaare (n-Elektronen) der N-Atome kommen zu den Termen der Tab. 3 bzw. 6 zwei weitere Terme hinzu, nämlich der bezüglich der zweizähligen Symmetrieachse symmetrische (n_s) und der dazu antimetrische (n_a) Zustand. Da es sich um sp^2-orbitals handelt, ist ihre Überlappung gering, die Aufspaltung also sicherlich ebenfalls nur klein. n_a kann mit π_1^* kombinieren und liefert so die neue Bande des Azobenzols, die senkrecht zur Molekülebene polarisiert sein sollte.

Azoanisol (4,4′-Di-methoxyazobenzol) zeigt ein dem Azobenzol sehr ähnliches Spektrum. Die einander entsprechenden Banden sind leicht zu erkennen. Der $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$-Übergang und der $\Phi_1 \rightarrow \pi_1^*$-Übergang sind um 3000 bis 4000 cm^{-1} nach längeren Wellen verschoben. Beide sind außerdem intensiver geworden. Der $n \rightarrow \pi$-Übergang hat seine Frequenz kaum geändert, ist jedoch ebenfalls stärker geworden. Nahezu dasselbe Aussehen zeigen die Spektren der höheren Homologen, die wir auch aufgenommen haben.

Wie oben schon bemerkt wurde, sollte der $n \rightarrow \pi$-Übergang senkrecht zur Molekülebene polarisiert sein. Wir haben dies experimentell nachgeprüft und haben dazu nach der in der früheren Arbeit[1] beschriebenen Methode eine einheitlich ausgerichtete kristallinflüssige Schicht des 4,4′-Di-n-hexoxyazobenzols hergestellt, um an ihr die Polarisationseigenschaften der 22 700 cm^{-1}-Bande zu untersuchen. Es zeigte sich, daß diese Bande entgegen der theoretischen Erwartung

[16] M. Kasha, Discuss. Faraday Soc. **9** (1950) 14.

im wesentlichen *parallel* zur Moleküllängsachse orientiert ist. Trotzdem wird man an der Deutung der 22 700 cm^{-1}-Bande als $n \rightarrow \pi$-Übergang festhalten und den Grund für die Anomalie der Polarisation in Symmetriestörungen suchen. Für diese sind vielleicht die Torsionsschwingungen der Phenylringe um ihre Paraachse verantwortlich zu machen. Die zweizählige Symmetrieachse des Moleküls bleibt hierbei erhalten, so daß die beobachtete überwiegende Längskomponente dem hierdurch aktiv gewordenen Übergang $n_s \rightarrow \pi_1^*$ zugeschrieben werden könnte.

c) Azoxybenzol, Azoxyanisol und Azoxythioanisol

Der $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$-Übergang ist bei Azoxybenzol (Abb. 2) noch etwas langwelliger als bei Azobenzol. Die Verschiebung hat zwar die nach Tab. 5 zu erwartende Richtung, sie ist jedoch viel kleiner als vorausgesagt. Der experimentelle f-Wert dieses Übergangs beträgt 0,427. Er ist etwas kleiner als bei Azobenzol, wie es auch die Theorie ergab (Tab. 5). Der theoretische f-Wert ist 1,24 und das Verhältnis $f_{exp} : f_{th} = 0{,}35$.

Der Übergang $\Phi_1 \rightarrow \pi_1^*$ liegt bei 43 000 cm^{-1} und ist an seiner Schwingungsstruktur leicht wiederzuerkennen. Er ist ebenfalls nur wenig langwelliger. Seine Verschiebung ist wie die des $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$-Übergangs qualitativ in Übereinstimmung mit den Abschätzungen. Über seine Intensität können wir wegen der starken Überlappung mit den benachbarten Banden keine Aussage machen.

Im sichtbaren Gebiet ist keine Bande mehr vorhanden. Eine starke Änderung gegenüber Azobenzol war hier leicht vorauszusehen, da eines der beiden freien Elektronenpaare zur $N \rightarrow O$-Bindung gebraucht wurde. Vom übrig gebliebenen freien Elektronenpaar ist zwar noch ein $n \rightarrow \pi$-Übergang möglich, aber vermutlich liegt er unter der intensiven $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$-Bande, wo er wegen seiner geringen Intensität nicht mehr nachgewiesen werden kann.

Bei 38 500 cm^{-1} tritt eine neue Bande auf. Für sie kommen (vgl. Tab. 5) entweder der neue Übergang $\pi_0 \rightarrow \pi_1^*$ oder der bisher verbotene Übergang $\pi_2 \rightarrow \pi_1^*$ in Frage, denn die übrigen bisher verbotenen Übergänge, die in diesem Wellenlängengebiet aktiv werden könnten, sind zu schwach. Für den neuen Übergang $\pi_0 \rightarrow \pi_1^*$ läßt unsere Rechnung allerdings eine merklich größere Intensität erwarten, als sie Abb. 2 zeigt. Dies kann aber nicht als Entscheidung zugunsten einer $\pi_2 \rightarrow \pi_1^*$-Zuordnung gewertet werden; denn die Intensität des

$\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$-Übergangs hängt sehr empfindlich vom Resonanzintegral der *N-O*-Bindung ab, für welches wir nur unsichere Annahmen machen konnten.

Betrachten wir nun das Spektrum des Azoxyanisols (Abb. 2 und Tab. 8). Die Theorie (Tab. 5) hatte für Azoxybenzol ergeben, daß der $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$-Übergang im wesentlichen parallel zur Moleküllängsachse liegt. Man muß dieselbe Orientierung auch bei Azoxyanisol erwarten. Weiterhin läßt sich sagen, daß die Φ-Zustände im Azoxyanisolmolekül nahezu unverändert wie bei Azoxybenzol geblieben sein müssen, da sie ja auf die Phenylkerne lokalisiert sind (s. o.). Also muß auch das Übergangsmoment des $\Phi_1 \rightarrow \pi_1^*$-Übergangs nach wie vor quer zur Moleküllängsachse liegen ($\delta = 80°$). Diese beiden Ergebnisse unserer Rechnung stimmen nun sehr gut mit dem experimentellen Befund[1] überein (vgl. auch Tab. 8), nach welchem sich die Längskomponente des $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$-Übergangs zur Querkomponente wie 25 : 1 verhält, während dieselben Komponenten sich bei der $\Phi_1 \rightarrow \pi_1^*$-Bande wie 1 : 5 verhalten. Damit ist die oben schon getroffene Zuordnung dieser beiden Banden bestätigt, was besonders für den $\Phi_1 \rightarrow \pi_1^*$-Übergang wichtig ist, da dessen Zuordnung bisher nicht ausreichend begründet werden konnte.

Die Aufnahmen mit polarisiertem UV hatten bei Azoxyanisol weiterhin noch klargelegt[1], daß die bei 35000 cm^{-1} im Lösungsspektrum zu beobachtende Schulter einer dort gelegenen Bande zukommt, deren Übergangsmoment eine starke Querkomponente besitzt. Sie entspricht sehr wahrscheinlich der 38500 cm^{-1}-Bande des Azoxybenzols. Es handelt sich in beiden Fällen also entweder um den $\pi_0 \rightarrow \pi_1^*$-Übergang oder um den $\pi_2 \rightarrow \pi_1^*$-Übergang. Eine Entscheidung kann nicht getroffen werden, weil die Polarisation dieser zwei Übergänge nach Tab. 5 praktisch dieselbe ist.

Betrachten wir zum Schluß noch das Spektrum des Azoxythioanisols (Abb. 2), so fällt neben seiner Ähnlichkeit mit dem Azoxyanisolspektrum noch auf, daß die Wirkung der beiden endständigen *S*-CH_3-Gruppen im selben Sinne wie die der Methoxy-Gruppen geht, aber noch stärker als bei diesen ist: Die $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$-Bande und die $\Phi_1 \rightarrow \pi_1^*$-Bande sind in der Schwefelverbindung intensiver geworden und liegen bei noch längeren Wellen als im Azoxyanisol. Die 38 500 cm^{-1}-Bande des Azoxybenzols, die beim Azoxyanisol schon nur noch als Schulter am $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$-Übergang zu finden war, scheint von letzterem nun völlig überdeckt zu sein. Es folgt hieraus, daß die durch die

Tabelle 8. *Zusammenstellung der untersuchten Banden und ihrer wahrscheinlichsten Zuordnung*

	$n \rightarrow \pi_1^*$	$\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$	$\pi_0 \rightarrow \pi_1^*$ oder $\pi_2 \rightarrow \pi_1^*$	$\Phi_1 \rightarrow \pi_1^*$
Stilben		32500 (3080 Å) 33900 (2960 Å)		43700 (2290 Å)
Azobenzol	22700 (4400 Å)	31700 (3160 Å)		43700 (2290 Å) 44600 (2240 Å)
Azoanisol	22700 (4400 Å)	28300 (3520 Å)		40800 (2450 Å) 41800 (2390 Å)
Azoxybenzol	Verdeckt durch $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$	30700 (3260 Å)	38500 (2600 Å)	41700 (2400 Å) 43000 (2330 Å)
Azoxyanisol	Verdeckt durch $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$	28700 (3480 Å)	$\sim$ 35000 ($\sim$ 2900 Å)	41200 (2430 Å) 43300 (2310 Å) 44900 (2230 Å)
Azoxythioanisol	Verdeckt durch $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$	26600 (3760 Å)	Verdeckt durch $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$	40600 (2460 Å)

CH_3O- bzw. CH_3S-Gruppen verursachten Änderungen in den π-Zuständen nicht durch induktive Effekte, sondern durch mesomere Effekte hervorgerufen sind; denn erstere verringern sich, wenn man Sauerstoff durch Schwefel ersetzt[17].

Zum Schluß geben wir in Tab. 8 eine Zusammenstellung der in dieser Arbeit diskutierten Banden und ihrer Zuordnung, so wie sie uns nach den vorstehenden Ausführungen die wahrscheinlichste zu sein scheint. Weil bei den meisten der kurzwelligen Banden eine einigermaßen gesicherte Bestimmung ihrer Gesamtintensität nicht möglich ist, haben wir die Banden nur durch die Lage (in cm^{-1} und in Å) des Absorptionsmaximums gekennzeichnet. Sind mehrere deutlich ausgebildete Teilmaxima, herrührend von Schwingungsstruktur, vorhanden, so sind alle diese Teilmaxima angegeben. „Schultern", ebenfalls herrührend von Schwingungsstruktur, sind nicht in die Tabelle aufgenommen worden.

Die vorliegende Arbeit wurde im wesentlichen im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Freiburg/Br. ausgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. R. Mecke, sind wir für die Überlassung des Spektralphotometers zu großem Dank verbunden.

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

[17] H. H. Jaffè, J. Amer. chem. Soc. **77** (1955) 274.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 10, S. 291—305 (1957)

Absorptionsspektren magnetisch normaler Ni(II)-Komplexe

Von

Claudio Furlani

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 28. 9. 1956)

Zusammenfassung

Auf Grund der experimentell gemessenen Spektren des Nickelhexaaquo- und des Nickelhexamminions und mit Hilfe quantenmechanischer Rechnungen wird eine Zuordnung der intensiven Banden, die Triplett-Triplett-Übergängen entsprechen, und der kleinen Interkombinationsbanden vorgeschlagen. Zahl und Lage der beiden Sorten von Banden erfüllen mit guter Genauigkeit die Erwartungen der elektrostatischen Theorie der Komplexe. Die Multiplettaufspaltung bei den Triplettermen des Ni^{2+}-Ions in seinen magnetisch normalen Komplexionen wird qualitativ auf theoretischem Wege behandelt.

Die Aufspaltung, die ein Ion der Konfiguration d^8 beim Einbau in ein Komplexion erfährt, ist schon theoretisch von Hartmann und Fischer-Wasels[1] behandelt worden, und zwar im Fall der tetraedrischen und tetragonalen (planaren) Komplexverbindungen. Die einfachsten Ni^{++}-Komplexe besitzen aber eine oktaedrische Struktur (so z. B. die Aquo- und Amminkomplexe); in dieser Arbeit berichten wir über eine Erweiterung der theoretischen Behandlung zu dem Fall der oktaedrischen Komplexe, und über den Vergleich zwischen theoretischen Ergebnissen und experimentellen Befunden bei der Untersuchung der Absorptionsspektren einiger einfacher, magnetisch normaler Ni^{++}-Komplexe.

Aus der Konfiguration d^8 des Ni^{++}-Ions stammen zwei Triplettterme (der Grundterm ^3F und ein ^3P-Term) und drei Singuletterme (^1D, ^1G und ^1S); der ^1S-Term liegt aber sehr hoch, und kann in erster Näherung vernachlässigt werden. Beim Einbau in ein Komplexmolekül der Symmetrie O_h erfahren diese Terme eine Aufspaltung, die

[1] H. Hartmann und H. Fischer-Wasels, Z. physik. Chem. Neue Folge **4** (1955) 297.

qualitativ gleich der schon bekannten[1] Aufspaltung in einem Tetraederfeld (Gruppe T_d) ist: Zahl und Rasse der Terme sind gleich, und lediglich die Reihenfolge der Aufspaltungsprodukte jedes Terms des freien Ions ist umgekehrt. Auch die Zuordnung der Eigenfunktionen zu den verschiedenen irreduziblen Darstellungen der O_h-Gruppe ist immer noch dieselbe, die von HARTMANN und FISCHER-WASELS für den Fall der Symmetrie T_d angegeben worden ist (wegen dieses Teils der gruppentheoretischen Rechnung verweisen wir auf die zitierte Arbeit[1]). Die Werte der Einelektronintegrale, die in dem Ausdruck der gesamten Störungsenergie auftreten, sind aber gegenüber den Werten in der zitierten Arbeit verschieden. Mit den üblichen Symbolen lauten sie:

$$(2 \mid V \mid 2) = \frac{8}{45}\mu f^2\left[6H_0 + \frac{1}{6}H_4\right]$$
$$(1 \mid V \mid 1) = \frac{8}{45}\mu f^2\left[6H_0 - \frac{2}{3}H_4\right]$$
$$(0 \mid V \mid 0) = \frac{8}{45}\mu f^2\left[6H_0 + H_4\right]$$
$$(-2 \mid V \mid 2) = \frac{8}{45}\mu f^2\left[-\frac{5}{6}H_4\right].$$

Die übrigen Rechnungen erfolgen in ganz analoger Weise, wie bei der ausführlichen Behandlung des Tetraederfalls von HARTMANN und FISCHER-WASELS[1]. Die Energien der verschiedenen Spaltprodukte, die sich aus dieser Rechnung ergeben, sind (in atomaren Einheiten):

$$^3\mathrm{F}:{}^3A_{2g}:\Delta E = \frac{8}{45}\mu f^2\left[6H_0 - 2H_4\right]$$
$$^3T_{2g}:\Delta E = \frac{8}{45}\mu f^2\left[6H_0 - \frac{1}{3}H_4\right]$$
$$^3T_{1g}:\Delta E = \frac{8}{45}\mu f^2\left[6H_0 + H_4\right] = A$$
$$^3P:{}^3T_{1g}:\Delta E = 0{,}0750 + \frac{8}{45}\mu f^2\left[6H_0\right] = B$$
$$^1D:{}^1E_g:\Delta E = 0{,}0624 + \frac{8}{45}\mu f^2\left[6H_0 - \frac{4}{7}H_4\right] = C$$
$$^1T_{2g}:\Delta E = 0{,}0624 + \frac{8}{45}\mu f^2\left[6H_0 + \frac{8}{21}H_4\right] = D$$
$$^1G:{}^1E_g:\Delta E = 0{,}0986 + \frac{8}{45}\mu f^2\left[6H_0 - \frac{2}{21}H_4\right] = F$$
$$^1T_{2g}:\Delta E = 0{,}0986 + \frac{8}{45}\mu f^2\left[6H_0 + \frac{13}{21}H_4\right] = G$$
$$^1T_{1g}:\Delta E = 0{,}0986 + \frac{8}{45}\mu f^2\left[6H_0 - \frac{1}{3}H_4\right]$$
$$^1A_{1g}:\Delta E = 0{,}0986 + \frac{8}{45}\mu f^2\left[6H_0 - \frac{2}{3}H_4\right]$$

wobei H_0 und H_4 die von HARTMANN und ILSE[2] angegebenen Integrale über die Radialanteile der $3d$-Eigenfunktionen bezeichnen.

Um die endgültige Lage der Terme zu bestimmen, muß man noch drei Konfigurationswechselwirkungsprobleme lösen, nämlich für die Darstellungen $T_{1g}(^3F$ und $^3P)$, E_g und $T_{2g}(^1D$ und $^1G)$. Die Konfigurationswechselwirkung spielt hier eine große Rolle, und man darf sie nicht vernachlässigen, selbst wenn man nur qualitative Resultate erhalten will. Das Matrixelement zwischen ^3F und $^3P\,(T_{1g})$ ist:

$$\frac{8}{45}\mu f^2\left[\frac{2}{3}H_4\right] = a,$$

das zwischen $E_g(^1D)$ und $E_g(^1G)$ ist:

$$\frac{8}{45}\mu f^2\left[\frac{10\sqrt{12}}{21}\cdot H_4\right] = b$$

und das zwischen ^1D und $^1G\,(T_{2g})$ lautet:

$$\frac{8}{45}\mu f^2\left[\frac{10\sqrt{3}}{21}\cdot H_4\right] = c.$$

Die Ermittlung der numerischen Werte für die Energien erfolgt durch die Lösung folgender Gleichungen:

$$T_{1g}(^3F, {}^3P) \;:\; E_{1,2} = \frac{A+B}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{A-B}{2}\right)^2 + a^2}$$

$$E_g\,(^1D, {}^1G) \;:\; E_{1,2} = \frac{C+F}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{C-F}{2}\right)^2 + b^2}$$

$$T_{2g}(^1D, {}^1G) \;:\; E_{1,2} = \frac{D+G}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{D-G}{2}\right)^2 + c^2}\,.$$

Die einfachsten oktaedrischen Komplexe des Ni^{++}-Ions sind das Hexaaquo- und das Hexamminnickelion, also Dipolkomplexe. Die numerische Ausrechnung der Störungsenergie bei diesen Komplexen erfolgt, indem man für f (effektive Kernladungszahl) den Wert 2,51 (aus der angenäherten SLATERschen Regel ermittelt) und für R (Abstand Ion-Ligand) den Wert 1,87 Å annimmt. Der Abstand Ni–H_2O bei verschiedenen hydratisierten Nickelsalzen ist aus röntgenographischen Untersuchungen bestimmt worden, und hat ungefähr denselben Wert. Die Dipolmomente des Wassers und des Ammoniaks sind wahrscheinlich etwas höher als bei den freien (gasförmigen) Molekülen, (wegen des induktiven Effektes); wir haben $\mu_{H_2O} = 1{,}30\,aE$ und

[2] F. E. ILSE und H. HARTMANN, Z. physik. Chem. **197** (1951) 239.

$\mu_{NH_3} = 1{,}61\ aE$ angenommen. Die Werte der Integrale H_n sind von HARTMANN und ILSE[1] angegeben worden. Das Termschema für beide Fälle ist in Abb. 1 dargestellt.

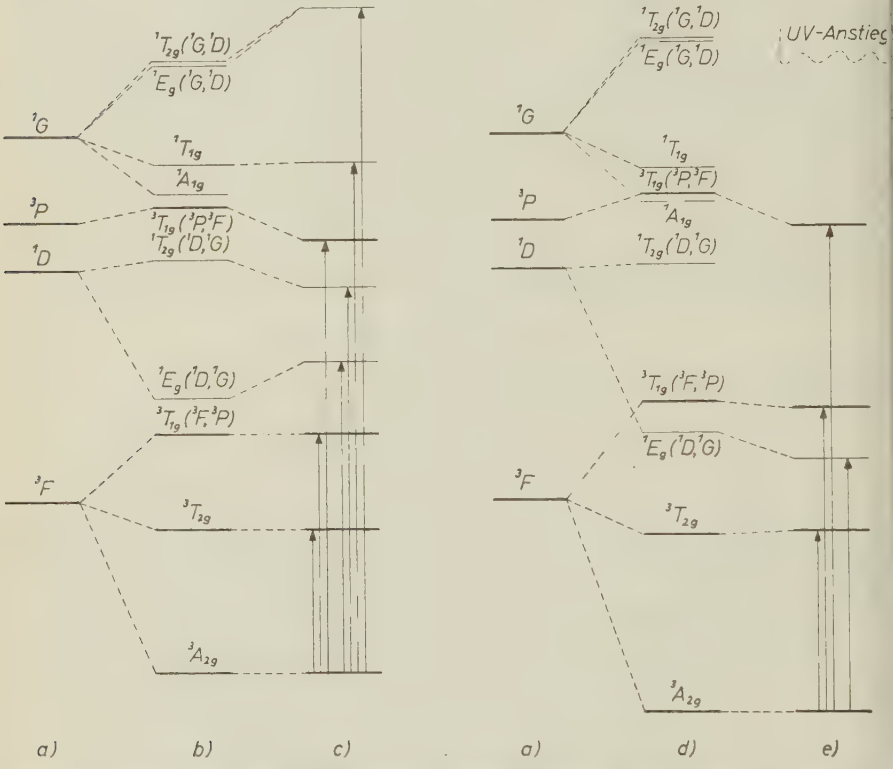


Abb. 1. Termsystem des Ni^{++}-Ions in oktaedrischen Komplexen ($f = 2{,}51 - R = 3{,}54\ aE$), a) [Freies Ion], b) $[Ni(H_2O)_6]^{++}$ (berechnet mit $\mu_{H_2O} = 1{,}30\ aE$), c) $[Ni(H_2O)_6]^{++}$ (beobachtet), d) $[Ni(NH_3)_6]^{++}$ (berechnet mit $\mu_{NH_3} = 1{,}61\ aE$), e) $[Ni(NH_3)_6]^{++}$ (beobachtet)

Der Grundzustand bleibt also immer ein Triplettzustand, entsprechend dem magnetisch normalen Verhalten beider Komplexe. Spektralübergänge in Absorption sind nach den anderen drei Triplettniveaus möglich (die Auswahlregel $\Delta L = 0, \pm 1$, demgemäß ein $F \rightarrow P$-Übergang verboten sein sollte, kommt hier nicht in Frage, denn die Triplett-Aufspaltungsterme verlieren ihren reinen F- oder P-Charakter infolge der starken Konfigurationswechselwirkung[3]). Übergänge vom

[3] H. HARTMANN und C. FURLANI, Z. physik. Chem. Neue Folge 9 (1956) 162.

Grundterm (wobei $S = 1$ ist) zu den verschiedenen Aufspaltungsprodukten der Singuletterme ($S = 0$) sind wegen der verschiedenen Multiplizität verboten, können jedoch mit sehr geringer Übergangswahrscheinlichkeit stattfinden, und wenig intensive Interkombinationsbanden verursachen. Diese schwachen Banden sind aber nur dann zu beobachten, wenn ihre spektrale Lage ziemlich von der Lage der Maxima der intensiven Triplett-Triplett-Übergänge entfernt ist; sonst werden sie völlig überdeckt, oder erscheinen nur als kleine Ausbuchtungen der großen Banden.

Der Vergleich der theoretischen Erwartungen mit den experimentellen Daten führt zu befriedigenden Resultaten. Zahl und Lage der intensiveren Banden sind in guter qualitativer und quantitativer Übereinstimmung mit der Theorie. Dasselbe gilt für die Interkombinationsbanden, insofern sie von den intensiveren Banden nicht überdeckt werden. Außerdem sind diese schwachen Banden zum größten Teil nicht als getrennte Banden, sondern nur als Ausbuchtungen an den

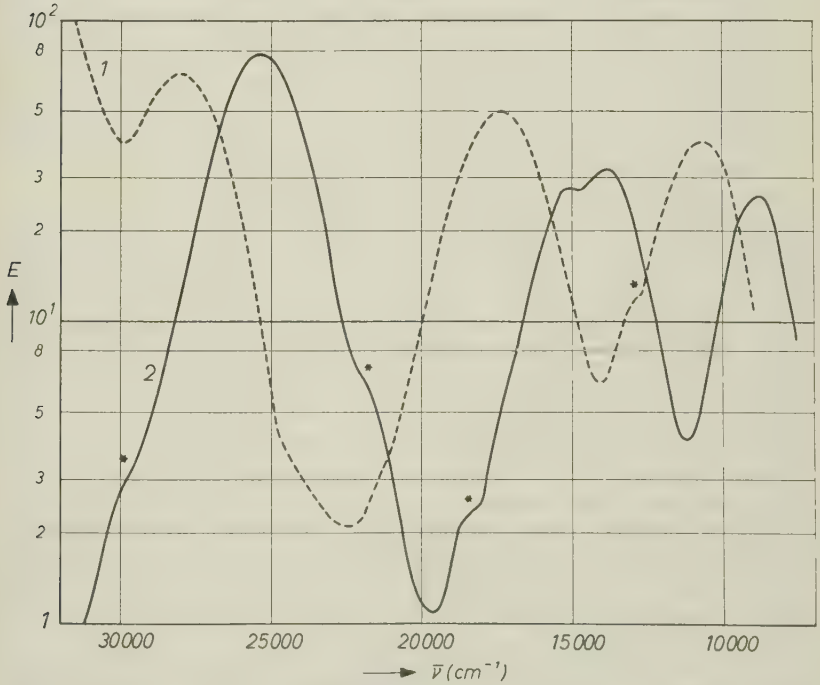


Abb. 2. Spektren einiger Ni(II)-Komplexe. 1. $Ni(NO_3)_2 \cdot 6\,NH_3$ 0,1063 M in 10% NH_3. 2. Nickelsulfat 0,1541 M in 0,2 M $HClO_4$ (*: Interkombinationsbanden)

Anstiegen der größeren Banden zu beobachten; man kann aber auch bei ihnen die charakteristische Form der Absorptionsbanden erkennen, wenn man die Kontur sämtlicher Banden einer GAUSS-Analyse unterwirft.

Tab. 1 gibt einen Überblick auf die berechneten und beobachteten Absorptionsbanden der *Ni*-Hexaaquo- und -Hexamminkomplexe. Berechnete und beobachtete Lage der energetischen Niveaus sind in Abb. 1 dargestellt. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß mit zunehmender „Stärke" der Liganden, also beim Übergang vom Wasser- zum Ammoniakkomplex, die intensiveren Banden nach den kurzen Wellen verschoben werden, während die Interkombinationsbanden zum Teil eine Verschiebung in entgegengesetzte Richtung erfahren. Die experimentellen Daten beziehen sich auf unsere eigene Messungen; zahlreiche

Tabelle 1. *Berechnete und beobachtete Lage der Absorptionsmaxima oktaedrischer Ni(II)-Komplexe*

a) $[Ni(H_2O)_6]^{++}$ in 0,2 *M* $HClO_4$* — b) $[Ni(NH_3)_6]^{++}$ in 10% NH_3. Die berechneten Werte sind mit $f = 2{,}51$, $R = 3{,}54\ aE$, $\mu_{H_2O} = 1{,}30\ aE$ und $\mu_{NH_3} = 1{,}61\ aE$ ermittelt worden

Übergang	$[Ni(H_2O)_6]^{++}$			$[Ni(NH_3)_6]^{++}$		
	$\bar{\nu}$ ber. (cm^{-1})	$\bar{\nu}$ beob.	log *E*	$\bar{\nu}$ ber.	$\bar{\nu}$ beob.	log *E*
[Grundterm: $^3A_{2g}(^3F)$]						
$^3A_{2g}(^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}(^3F)$	8300	8300	0,249	10600	10700	0,565
$^3A_{2g}(^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}(^3F, {}^3P)$	14000	~ 14000	0,318	18100	17450	0,669
$^3A_{2g}(^3F) \rightarrow {}^1E_g(^1D, {}^1G)$	16200	18300	(~ — 1,3)	16300	13200	(— 0,7)
$^3A_{2g}(^3F) \rightarrow {}^1T_{2g}(^1D, {}^1G)$	24250	22450	(~ — 0,8)	26400	—**	—
$^3A_{2g}(^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}(^3F, {}^3P)$	27350	25400	0,706	30300	28000	0,797
$^3A_{2g}(^3F) \rightarrow {}^1A_{1g}(^1G)$	28100	—**	—	29800	—**	—
$^3A_{2g}(^3F) \rightarrow {}^1T_{1g}(^1G)$	29850	30050	(~ — 1,2)	31800	—**	—
$^3A_{2g}(^3F) \rightarrow {}^1E_g(^1D, {}^1G)$	35600	39000	(~ — 1,3)	39500	—***	—
$^3A_{2g}(^3F) \rightarrow {}^1T_{2g}(^1D, {}^1G)$	35900			39700	—***	—

* Spektren, die an dünnen Kristallplatten von $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ und $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ gemessen wurden, haben genau dieselbe Form, und zeigen nur geringe quantitative Unterschiede (der Größenordnung der Hunderte cm^{-1}) (siehe Abb. 5).

** Experimentell nicht beobachtet; wahrscheinlich überdeckt von den intensiven Banden des Übergangs zu $^3T_{1g}(^3F, {}^3P)$. — Bei dem Spektrum des *Ni*-Hexamminions beobachtet man bei 25000 cm^{-1} eine Unregelmäßigkeit, die einen Hinweis auf eine Interkombinationsbande (Übergang zu $^1T_{2g}$) darstellen könnte.

*** Nicht beobachtet wegen des UV-Anstieges.

Autoren[4] haben sich zwar um die Messung der Spektren dieser beiden Ionen bemüht, dennoch haben wir ihre Daten bestätigen und einige Einzelheiten mit besonderer Sorgfalt messen wollen. Die Übereinstimmung mit den Daten der Literatur ist sehr gut.

Struktur der zweiten Bande des Hexaaquonickel(II)-Ions

Einige Einzelheiten in der Form der Absorptionsspektren des Hexaaquonickelions erfordern eine nähere Betrachtung. So z. B. die charakteristische Aufspaltung der 2. Bande in der Nähe des Maximums, und kleine Unterschiede zwischen den Absorptionsspektren verschiedener hydratisierter Nickelsalzkristalle (das Spektrum des rhombischen $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$ ist gleich dem des $[Ni(H_2O)_6]^{++}$-Ions in Lösung, ist aber gegenüber dem des tetragonalen $NiSO_4 \cdot 6\,H_2O$ etwas nach den längeren Wellen verschoben; die beiden Spektren unterscheiden sich auch bezüglich der Aufspaltung des 2. Maximums) (siehe Abb. 3).

Wahrscheinlich tragen drei Effekte zu diesen Erscheinungen bei, und zwar: Schwingungsübergänge, die die elektronischen Sprünge begleiten, Multiplettaufspaltung und eine kleine Abweichung von der oktaedrischen Struktur. Wir werden insbesondere die letzten zwei Effekte besprechen, denn die Frage der Schwingungsstruktur der Absorptionsbanden der Komplexe ist noch nicht völlig gelöst worden und erfordert weitere Untersuchungen.

Daß die oktaedrische Struktur der $[Ni(H_2O)_6]^{++}$-Gruppen manchmal verzerrt ist, ist experimentell nachgewiesen worden[5]. Röntgenographische Untersuchungen haben nämlich gezeigt, daß das tetragonale Hexahydrat des Nickelsulfats genaue $[Ni(H_2O)_6]^{++}$-Oktaeder enthält (alle Abstände Ni^{++}–H_2O gleich bis auf $\sim 1\,\%$), während bei dem rhombischen Heptahydrat die 6 Abstände Ni^{++}–H_2O nicht alle gleich sind (maximale Abweichung vom Mittelwert $\sim 10\,\%$). Die verzerrten Oktaeder besitzen eine niedrigere Symmetrie, wahrscheinlich D_{4h}, C_{4v} oder sogar C_{2v}. Wir behandeln beispielweise den Fall der Symmetrie D_{4h}.

Einen Übergang zur Symmetrie D_{4h} erhält man in einfacher Weise, wenn man sich die 6 Ligandenmoleküle als nicht gleichmäßig fest gebunden vorstellt, so daß vier Wassermoleküle (1, 2, 3, 4 in Abb. 3) dieselbe Stellung wie beim reinen Oktaederfall behalten, während die

[4] S. z. B. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Band 1 bis 3 (Molekeln II), S. 86 (zahlreiche Literaturzitate).

[5] S. z. B. R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, Interscience, New York 1951; F, 16, X, 42 und G, 4, X, 51.

anderen zwei (5 und 6, nicht naheliegend) einen etwas größeren Abstand annehmen. Wir haben also jetzt eine Bipyramide anstatt eines Oktaeders, und die Energieterme, die für den O_h-Fall berechnet worden sind, erfahren eine weitere Aufspaltung, gemäß folgendem Schema:

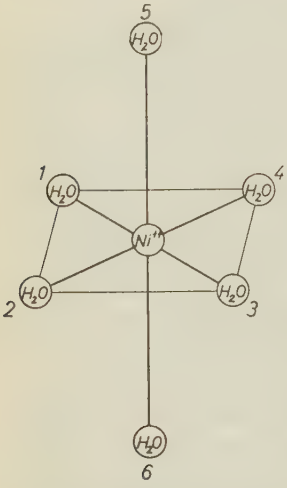


Abb. 3. Struktur eines verzerrten $Niaq_6$-Oktaeders mit Symmetrie D_{4h}

$$
\begin{array}{lllll}
\text{Freies Ion} & \longrightarrow & O_h & \longrightarrow & D_{4h} \\
{}^3P & \rightarrow & T_{1g} & \nearrow & E_g \\
 & & & \searrow & A_{2g} \\
 & & A_{2g} & \rightarrow & B_{1g} \\
{}^3F & \nearrow & & & \\
 & \rightarrow & T_{2g} & \nearrow & E_g \\
 & \searrow & & \searrow & B_{2g} \\
 & & T_{1g} & \nearrow & E_g \\
 & & & \searrow & A_{2g}
\end{array}
$$

Übrigens ist die Symmetrie D_{4h} dieselbe wie bei den planaren Komplexen des koordinativ vierwertigen Nickels. Die Zuordnung der Eigenfunktionen der Konfiguration d^8 zu den irreduziblen Darstellungen der Gruppe D_{4h} und der Formalismus der energetischen Störungsrechnung sind also noch dieselben, die von HARTMANN und FISCHER-WASELS[1] für den Fall der planaren Ni(II)-Komplexe abgeleitet worden sind, und bezüglich der Einzelheiten der Rechnung sei auf die zitierte Arbeit[1] hingewiesen. Der einzige Unterschied besteht hier wieder aus der Form der Einelektronintegrale, denn zu dem elektrostatischen Feld tragen hier nicht nur die vier Liganden in der Ebene, sondern auch die weiteren zwei, die auf der vierzähligen Achse liegen, bei. Die entsprechenden Ausdrücke sind:

$$(2 \mid V \mid 2) = \tfrac{8}{45}\mu f^2\left[\left(4H_0 + \tfrac{4}{7}H_2 + \tfrac{1}{14}H_4\right)_a + \left(2H_0 - \tfrac{4}{7}H_2 + \tfrac{2}{21}H_4\right)_b\right]$$

$$(1 \mid V \mid 1) = \tfrac{8}{45}\mu f^2\left[\left(4H_0 - \tfrac{2}{7}H_2 - \tfrac{2}{7}H_4\right)_a + \left(2H_0 + \tfrac{2}{7}H_2 - \tfrac{8}{21}H_4\right)_b\right]$$

$$(0 \mid V \mid 0) = \tfrac{8}{45}\mu f^2\left[\left(4H_0 - \tfrac{4}{7}H_2 + \tfrac{3}{7}H_4\right)_a + \left(2H_0 + \tfrac{4}{7}H_2 + \tfrac{4}{7}H_4\right)_b\right]$$

$$(-2 \mid V \mid 2) = \tfrac{8}{45}\mu f^2\left[\left(-\tfrac{5}{6}H_4\right)_a\right].$$

Hierbei beziehen sich die Indices a und b auf die vier gleichmäßig fest gebundenen Liganden der Ebene, bzw. auf die zwei „lockeren" Liganden, die sich bei größerem Abstand befinden.

Wir haben die entsprechenden Rechnungen auf zwei Arten durchgeführt, indem wir den vergrößerten Abstand gleich 3,59 und 3,64 aE angenommen haben (der Abstand der anderen 4 Liganden bleibt unverändert und gleich 3,54 aE; ebenso die Werte der anderen Parameter). Die Rechnungen sind bei diesem Fall umständlicher (man hat z. B. mit komplizierteren Konfigurationswechselwirkungsproblemen zu tun), können aber ohne besondere Schwierigkeiten nach dem schon beschrie-

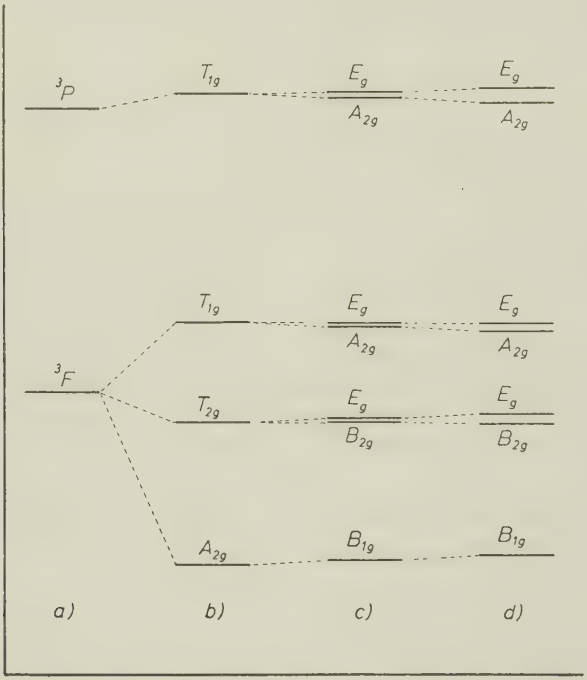


Abb. 4. Tripletterme des Ni^{++}-Ions in oktaedrischen und quasi-oktaedrischen Komplexen. a) Freies Ion, b) Symmetrie O_h (6 Ion-Ligand-Abstände = 3,54 aE), c) Symmetrie D_{4h}(4 Abstände = 3,54 aE und 2 Abstände = 3,59 aE), d) Symmetrie D_{4h}(4 Abstände = 3,54 aE und 2 Abstände = 3,64 aE)

benen Verfahren[1] durchgeführt werden. Setzt man in die obigen Formeln 6 gleiche Abstände Ion-Ligand, so erhält man wieder das Aufspaltungsbild des oktaedrischen Falls; wenn zwei der 6 Abstände größer sind, dann erhält man die in Abb. 4 dargestellte weitere Aufspaltung.

Die berechnete Aufspaltung der energetischen Niveaus ist also noch gering (Größenordnung 0,002 aEE, oder $\sim$ 400 cm^{-1}), und es

Tabelle 2. *Aufspaltung der Tripletterme des Ni^{++}-Ions in Feldern der Symmetrien O_h und D_{4h}*

Freies Ion		O_h		D_{4h}			
		6 Abstände Ion-Ligand = 3,54 *aE*		4 Abst. = 3,54 *aE* 2 Abst. = 3,59 *aE*		4 Abst. = 3,54 *aE* 2 Abst. = 3,64 *aE*	
Term	*E*(*aEE*)	*Γ*	*E*(*aEE*)	*Γ*	*E*(*aEE*)	*Γ*	*E*(*aEE*)
^3F	0,0000	T_{1g}	0,0183	A_{2g}	0,0174	A_{2g}	0,0159
				E_g	0,0182	E_g	0,0180
		T_{2g}	— 0,0080	B_{2g}	— 0,0081	B_{2g}	— 0,0086
				E_g	— 0,0068	E_g	— 0,0060
		A_{2g}	— 0,0457	B_{1g}	— 0,0445	B_{1g}	— 0,0437
^3P	0,0750	T_{1g}	0,0792	A_{2g}	0,0779	A_{2g}	0,0763
				E_g	0,0794	E_g	0,0803

Sämtliche Werte sind mit Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung berechnet worden.

ist nicht zu erwarten, daß sie sich in den ziemlich breiten *Ni*-Banden (Halbwertsbreiten um 2000 cm^{-1}) deutlich bemerkbar macht. Für den beobachteten Effekt sollte also diese Aufspaltung nicht verantwortlich sein. Neben der Aufspaltung der Energieterme verursacht aber der Übergang zu der niedrigeren Symmetrie auch eine Verschiebung der energetischen Niveaus (berechnet bezüglich der Schwerpunkte der weiter aufgespaltenen Terme), so daß alle erwarteten Frequenzen der Triplett-Triplett-Übergänge kleiner werden (s. Abb. 4 und Tab. 2). Der Betrag der Verschiebung ist ungefähr gleich dem der weiteren Aufspaltung; der Effekt sollte jedoch leichter bemerkbar sein, und ist tatsächlich bei den Spektren des Hexa- und des Heptahydrats des Nickelsulfats vorhanden: sämtliche Banden des genau oktaedrischen 6-Hydrats sind, bezüglich der Lage der Banden des 7-Hydrats, ungefähr um 400 cm^{-1} nach den kurzen Wellen verschoben. Das ist wahrscheinlich der einzige Effekt, der auf eine niedrigere Symmetrie des $[Niaq_6]$-Gebildes zurückgeführt werden kann.

Die Spektren des Hexaaquonickelions in Lösung ähneln viel mehr denen des 7-Hydrats als denen des rein oktaedrischen 6-Hydrats; man kann dieses Verhalten erklären, wenn man annimmt, daß die Struktur des $[Ni(H_2O)_6]^{++}$-Ions in Lösung nicht streng oktaedrisch ist, sondern ungefähr auf derselben Weise von der oktaedrischen Struktur abweicht, wie in den Kristallen des 7-Hydrats. Diese

Unregelmäßigkeit der Struktur der $Niaq_6$-Oktaeder in wäßriger Lösung ist bis jetzt experimentell noch nicht bestätigt worden; eine solche Annahme scheint aber nicht ganz unvernünftig, denn es ist wohl bekannt, daß die hydratisierten zweiwertigen Ionen des in dem periodischen System dem Nickel naheliegenden Elements Kupfer vier Wassermoleküle gleichmäßig und fest gebunden halten, während schon das fünfte Wassermolekül viel lockerer ist.

Zuletzt betrachten wir den Multiplettaufspaltungseffekt. Dieser Effekt könnte wohl für die beobachtete Struktur der 2. Bande des Nickel-hexaaquoions verantwortlich sein, da die Multiplettaufspaltung bei Ni^{++} ziemlich groß ist (Landé Faktor $\zeta = -340\ \mathrm{cm}^{-1}$): sie beträgt z. B. bei dem ^3F-Term des freien Ions insgesamt etwa $2400\ \mathrm{cm}^{-1}$, und, wenn die Aufspaltung im Ligandenfeld von derselben Größenordnung ist (wie es vernünftig scheint), sollte sie sich in der Gestalt der Banden bemerkbar machen.

Allerdings ist die Multiplettaufspaltung im Komplex im allgemeinen nicht gleich der Aufspaltung im freien Ion. Wenn wir den wirklichen Zustand des Zentralions in einem Komplex durch nacheinanderfolgende Näherungen beschreiben wollen, gehen wir von dem Bild eines Kernes mit einem wasserstoffähnlichen Aggregat von Elektronen aus, und denken mehrere Störungen nacheinander eingeschaltet: erstens die elektrostatische Abstoßung zwischen den Elektronen, zweitens das elektrostatische Feld der Liganden, und erst drittens die Spin-Bahn-Wechselwirkung. Unsere üblichen Rechnungen führen uns bis zum vorletzten Schritt, wobei wir die Lage energetischer Terme feststellen, welche irreduzible Darstellungen der O_h-Gruppe induzieren. Wenn man zugibt, daß diese Terme noch Eigenzustände zu gewissen Eigenwerten von S darstellen, muß man die schon bestimmten Darstellungen Γ_a mit der (im allgemeinen noch reduziblen) Darstellung Γ_s der O_h-Gruppe multiplizieren, die durch die Eigenfunktionen zu den Eigenwerten von S induziert wird. Die so entstandenen Produkte werden dann in der üblichen Weise nach den irreduziblen Darstellungen der O_h-Gruppe ausreduziert:

$$\Gamma_a \Gamma_s = \Sigma_i a_i \Gamma_i .$$

Man muß darauf achten, daß die Spinquantenzahl S oft halbzahlig ist; dann induzieren die entsprechenden Eigenfunktionen eine Darstellung, die nach den irreduziblen Darstellungen der Oktaeder-Doppelgruppe (zweideutigen Darstellungen) reduziert werden muß. Bei

Ni^{++} ist aber $S = 1$ oder 0, und wir können also noch lediglich mit den Darstellungen der einfachen O_h-Gruppe arbeiten. Wir geben hier die Charaktere der Darstellungen Γ_a (Aufspaltungsprodukte der Triplettterme) und der Darstellung Γ_s, die dem Wert $S = 1$ entspricht, an:

Darst.		E	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	$8C_3$	iE	$3iC_2$	$6iC_4$	$6iC_2'$	$8iC_3$
Γ_a	A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	1
	T_{2g}	3	−1	−1	1	0	3	−1	−1	1	0
	T_{1g}	3	−1	1	−1	0	3	−1	1	−1	0
Γ_s	Γ_s	3	−1	1	−1	0	3	−1	1	−1	0

Die Produkte von Γ_s mit A_{2g}, T_{2g} und T_{1g} enthalten folgende irreduzible Bestandteile:

$$[\Gamma_s \cdot T_{2g}] \to A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$$
$$[\Gamma_s \cdot T_{1g}] \to A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$$
$$[\Gamma_s \cdot A_{2g}] \to T_{2g}$$

Diese qualitativen Ergebnisse zeigen, daß die Multiplettaufspaltung im Komplex verschieden von der im freien Ion ist (und zwar einfach oder vierfach statt dreifach). Eine quantitative Bestimmung der Größe der Multiplettaufspaltung kann man nicht erhalten ohne einen passenden, willkürlichen Ansatz für den Wert des Spin-Bahn-Koppelungsparameters zu machen, und ein solches Verfahren würde in unserem Fall Schwierigkeiten bereiten. Aber selbst die qualitativen Erwartungen der Theorie können nicht überprüft werden, denn aus der beobachteten Form der 2. Ni-Bande, wo die Aufspaltung nicht allzu ausgesprochen ist, ist es nicht möglich, genau nachzuweisen, aus wievielen Komponenten die Bande tatsächlich besteht. In der Hoffnung, eine bessere Auflösung zu erhalten, haben wir die Absorptionsspektren der genannten zwei Sorten von Kristallen bei tiefen Temperaturen gemessen. Spektren, die bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs (−196°) aufgenommen werden, zeigen manchmal eine hervorragende Auflösung ihrer Struktur[6]; leider ist das bei den verschiedenen Hydraten des Nickelsulfats nicht der Fall: wie bei anderen Komplexen der Übergangselemente[7] werden die Banden nur etwas schmäler, zeigen aber

[6] F. H. SPEDDING und G. C. NUTTING, J. chem. Physics **2** (1934) 421; G. JOOS, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **18** (1939) 78.

[7] H. HARTMANN und H. L. SCHLÄFER, Z. physik. Chem. **197** (1951) 116.

keine ausgesprochene Auflösung (s. Abb. 6), so daß Zahl und Lage der Multiplettkomponenten noch nicht bestimmt werden können.

Am Grunde der bisherigen experimentellen Beobachtungen ist also eine endgültige und genaue Erklärung der Struktur der 2. Bande des $Niaq_6$-Ions nicht zu erreichen. Die Frage bleibt also offen, obwohl man schon vermuten kann, daß nur die Spin-Bahn-Wechselwirkung, zusammen mit Schwingungsübergängen, einen Effekt der beobachteten Größenordnung verursachen kann.

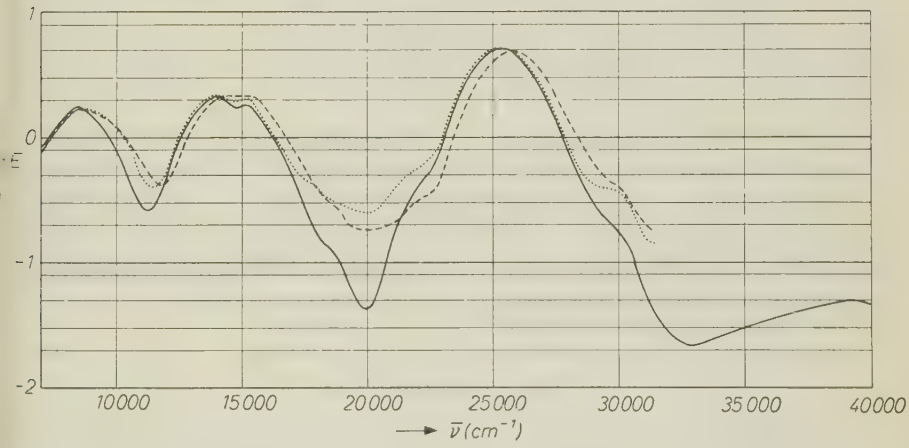


Abb. 5

Abb. 5.
Spektren d. $[Ni(H_2O)_6]^{++}$-Ions: ———— Nickelsulfat, Lösungsspektrum, ... $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$ (rhombisch), Kristallspektrum, — — — — $NiSO_4 \cdot 6\,H_2O$ (tetragonal), Kristallspektrum

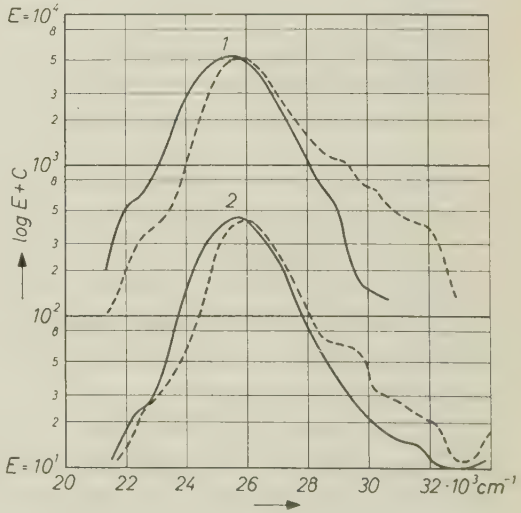


Abb. 6

Abb. 6.
Temperatureffekt bei der kurzwelligen Bande der Absorptionsspektren fester Nickel(II)-Salze. 1. $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$ (rhombisch), 2. $NiSO_4 \cdot 6\,H_2O$ (tetragonal), ———— Zimmertemperatur, — — — — — 196°

Neben der Verschmälerung der Banden beobachtet man bei den Tieftemperaturspektren noch andere charakteristische Einzelheiten. So z. B. werden die Frequenzen der intensiveren Banden, ohne Ausnahme, ein wenig größer. Das könnte einer Verminderung des mittleren Abstands Ion-Ligand entsprechen, die sich aus der Potentialkurve des Komplexmoleküls in Anbetracht der niedrigeren Schwingungszustände ergibt, denn mit abnehmenden fR-Werten wird die Aufspaltung größer. Auch die Anwesenheit der Interkombinationsbanden wird bestätigt; allerdings ist die Beobachtung der Gebiete kleinerer Intensität durch das Auftreten mehrerer kleinen und schmalen Banden erschwert, die wahrscheinlich den Frequenzen der Gitterschwingungen entsprechen (s. Abb. 6).

Diese Arbeit wurde während meines einjährigen Studienaufenthalts als Stipendiat der Alexander von Humboldt-Stiftung am Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main durchgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. HERMANN HARTMANN, bin ich für förderndes Interesse und zahlreiche Diskussionen über den behandelten Gegenstand zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Die Spektren der Lösungen (bei Zimmertemperatur) wurden mit einem Unicam-Quarzspektrophotometer untersucht. Wegen der Zusammensetzung der Lösungen s. Tab. 1.

Die Spektren der Kristalle wurden an dünnen, planparallel geschliffenen Platten gemessen (Dicke der Kristallplatten 0,3 bis 1,5 mm), und zwar sowohl mit dem Unicam-Spektrophotometer, wie auch mit zwei Prismen-Spektrographen (ein Q 24 Zeiss für das UV-Gebiet und ein Steinheil-Apparat mit Glasprismen im Sichtbaren). Im UV- und im sichtbaren Gebiete wurden Perutz-Peromnia-Platten (19° Din), im Roten und im nahen Infraroten Ferrania Cappelli „7200" und „8300"-Platten gebraucht. Die Kristallplatten waren im allgemeinen frei, nur mit polierten Oberflächen; einige Messungen bei Zimmertemperatur wurden an zwischen Glasplatten mit Kanadabalsam gekitteten Kristallschliffen durchgeführt.

Die Züchtung großer Kristalle der verschiedenen Nickelsulfat-Hydrate erfolgte durch langsame (wochen- oder monatelange) isotherme Verdampfung gesättigter $NiSO_4$-Lösungen, und zwar bei Zimmertemperatur für das rhombische Heptahydrat (Stabilitätsbereich

$T < 31{,}5°$) und bei 40° für das tetragonale Hexahydrat (Stabilitätsbereich zwischen 31,5° und 53,3°). Kristalle des 7-Hydrats sind bei Zimmertemperatur in ihrem eigenen Dampfdruck stabil; das 6-Hydrat ist bei Zimmertemperatur wirklich metastabil, die Zersetzung findet aber nur sehr langsam statt, so daß die Kristalle sich mehrere Tage unverändert halten.

Institut für Physikalische Chemie der Universität, Frankfurt am Main

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 10, S. 306—309 (1957)

Über eine Reaktionssteigerung an den Korngrenzen von Mischkristallen

Von

L. Graf und H. Klatte

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 2. 10. 56)

Bei Untersuchungen zur Klärung der Ursachen der sogenannten „Spannungskorrosion" homogener Mischkristalle beobachteten wir eine starke Abhängigkeit dieser Korrosionserscheinung von der Höhe der Mischkristallkonzentration[1]. Eine eingehende Untersuchung ergab nun, daß durch eine Mischkristallbildung die Reaktion an den (Großwinkel-) Korngrenzen außerordentlich gesteigert wird. Sie nimmt mit der Mischkristallkonzentration zu und erreicht ihren höchsten Wert bei der größtmöglichen Mischkristallkonzentration, d. h. bei 50 Atom %. Diese Erscheinung stellt einen bisher unbekannten „Mischkristall-Effekt" dar. Sie ist jedoch leicht nachzuweisen, da sie sich, wie zu erwarten, auf verschiedene Eigenschaften der Mischkristalle auswirkt. Als eindrucksvolle Beispiele seien die folgenden drei Fälle hier aufgeführt:

1. Korngrenzen-Diffusion von Quecksilber in Kupfer-Gold- und Kupfer-Zink-Mischkristallen

Nach vorläufigen Untersuchungen nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit von Quecksilber in den Korngrenzen der beiden genannten Mischkristallsysteme bei einer Einwirkungstemperatur von 120° C im Bereich von 0 bis 50 Atom-% außerordentlich rasch zu[2]. Eine näherungsweise Berechnung der Diffusionskoeffizienten für das verwendete, technisch reine Material ergab eine Steigerung derselben um mehr als 3 Größenordnungen (Abb. 1). Wie aus dem Verlauf der Kurven zu entnehmen, bewirken schon geringe Zusätze zu einem unlegierten Metall eine große Steigerung des Diffusionskoeffizienten.

[1] L. Graf und J. Budke, Z. Metallkunde 46 (1955) 378; L. Graf und H. Klatte, ebenda S. 673; H. Klatte, Werkstoff und Korrosion 7 (1956) 545.

[2] Ausführliche Veröffentlichung demnächst, voraussichtl. in Z. physik. Chem.

2. Korngrenzen-Korrosion homogener Mischkristalle

Im allgemeinen werden bei der Korrosion reiner Metalle, z. B. Kupfer, die Korngrenzen nicht so stark bevorzugt, daß sie bei einer mechanischen Zugbeanspruchung aufreißen. Legiert man jedoch das Kupfer mit 10 Atom-% Gold, dann erfolgt ein so starker Angriff auf die Korngrenzen, daß sie nach Entfernen des Korrosionsmittels unter Zugbeanspruchung aufreißen (Abb. 2 u. 3). Diese Korngrenzen-Korrosion bedarf allerdings noch der zusätzlichen Unterstützung einer elektrochemischen Reaktion beim Abbau des Mischkristalls, was nur dann möglich ist, wenn die Basis des Mischkristalls unedler ist als die zulegierte Komponente[1].

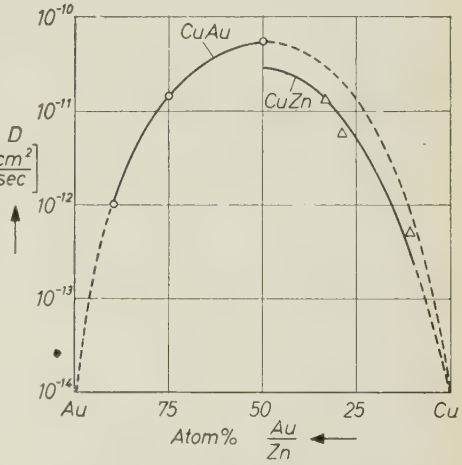


Abb. 1. Abhängigkeit der interkristallinen Diffusionskonstante von der Mischkristallkonzentration bei der Diffusion von Quecksilber in Kupfer-Gold- und Kupfer-Zink-Mischkristalle bei 120 °C

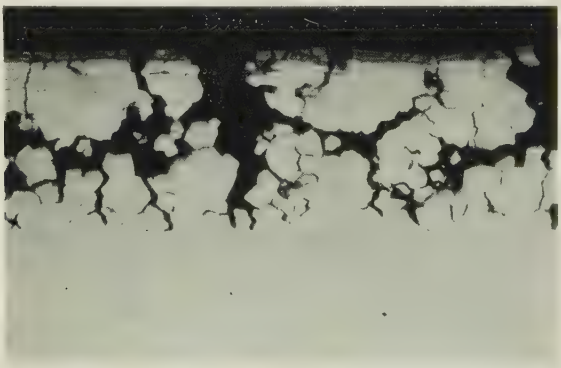


Abb. 2. Interkristallines Aufreißen von Kupfer-Gold-Drahtproben (1 mm ⌀) mit 10 At % Gold unter Zugbeanspruchung nach 6 Std Korrosion in 2%iger $FeCl_3$-Lösung

3. Erhöhte chemische Reaktion während einer plastischen Verformung

Bei Einwirkung chemischer Agentien auf unlegierte Metalle beobachtet man unmittelbar während der Bildung von Gleitlinien eine momentane starke Verunedlung des elektrochemischen Poten-

tials[3]. Es werden jedoch diese Bereiche nicht sehr viel stärker angegriffen als die unverformten Bereiche. Bei Mischkristallen ist jedoch der Angriff auf plastisch sich verformende Bereiche derartig stark, daß z. B. beim Zerreißen von Mischkristall-Proben unter gleichzeitiger Einwirkung eines angreifenden chemischen Agens die Zugfestigkeit derselben ganz beträchtlich herabgesetzt wird. Dabei ist die Rißbildung bevorzugt interkristallin. Bei unlegierten Metallen tritt ein derartiger Effekt

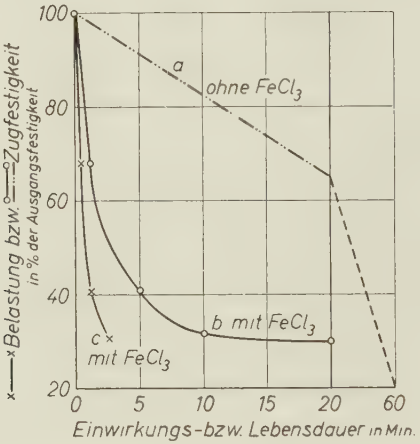


Abb. 3. Abnahme der Zugfestigkeit von Kupfer-Gold-Blechproben (Blechdicke 0,12 mm) mit 10 At% Gold in $FeCl_3$-Lösung a) bei Korrosion ohne Zugspannung und Zerreißen nach Entfernung des Agens; b) bei Korrosion ohne Zugspannung und Zerreißen unter dem Agens; c) bei Korrosion unter Zugspannung (= Spannungskorrosion)

nicht auf, d. h. sie weisen stets die gleiche Zugfestigkeit auf, ob man sie ohne oder mit gleichzeitiger Einwirkung eines angreifenden Agens zerreißt (Abb. 3).

Diese drei Beispiele lassen die Reaktionssteigerung an den Korngrenzen von Mischkristallen deutlich erkennen. Diese macht sich bei der praktischen Verwendung derartiger Legierungen oft unangenehm bemerkbar, wie z. B. im Auftreten der eingangs erwähnten „Spannungskorrosion", oder des sogenannten „Lötbruches", die durch Zusammenwirkung der unter 2. und 3. bzw. 1. und 3. aufgeführten Erscheinungen zustande kommen.

[3] T. W. Richards und G. E. Behr jr., Z. physik. Chem. **58** (1907) 301; H. Gerischer, Z. Metallkunde **46** (1955) 681.

Die Ursache für diese Reaktionssteigerung beruht in einer Erniedrigung der Schwellenenergie der Atome in den (Großwinkel-) Korngrenzen, wie sich aus der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten ergab. Sie läßt sich damit erklären, daß die durch den Einbau von Fremdatomen ins Gitter des Basismetalls verursachten Störungen sich besonders stark an den Grenzflächen auswirken. Denn an diesen sind die Fremdatome nur an den „halben" Kristall gebunden und die Bindungskräfte wirken nur einseitig auf sie. Die Gitterverzerrungen werden daher nicht, wie im Innern des Gitters, symmetrisch ausgeglichen, sondern infolge der Unsymmetrie der Bindung verstärkt. Die Fremdatome werden dadurch aus dem Grundgitter gewissermaßen „herausgedrückt" und ihre Bindungsenergie an dieses herabgesetzt. Mit zunehmendem Gehalt an Fremdatomen nehmen diese Störungen immer mehr zu, wodurch nicht nur die Fremdatome, sondern mehr und mehr auch die Atome des Grundgitters eine Lockerung ihrer Gitterbindung erfahren, die bei 50 Atom-% für beide Atomarten ihren Höchstwert erreicht.

Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 10, S. 310—322 (1957)

Dosismessung bei Röntgenstrahlen und schnellen Elektronen mit wäßriger Eisen-II-sulfatlösung[1]

Von

SIGURD RÖSINGER

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 15. 10. 56)

Die Empfindlichkeit der chemischen Dosismessung mit wäßriger Eisen-II-sulfatlösung wurde verbessert. Es können jetzt Dosen von einigen 100 r gemessen werden. Die Wellenlängenabhängigkeit der strahlenchemischen Oxydation von Eisen-II wurde im Gebiet von 0,5 bis 2,3 Å untersucht. Der chemische Umsatz ist in diesem Bereich proportional der in der Lösung erzeugten Sekundärelektronenenergie. Der G-Wert (Zahl der pro 100 eV absorbierter Energie gebildeten Fe-III-Ionen) muß also in dem untersuchten Wellenlängengebiet konstant sein. Das Verfahren wurde für die Dosismessung an schnellen Elektronen von 6 bis 15 MeV benutzt. Es konnte der Anschluß der Elektronendosis- an die Röntgendosismessung hergestellt und die Polarisationskorrektion bei der Abbremsung von schnellen Elektronen bestimmt werden.

I. Allgemeines

A. Einleitung

Durch die Entwicklung von Strahlenquellen sehr schneller Teilchen und die Anwendung der Atomenergie für medizinische und technische Zwecke ist die Frage nach einer universellen Dosismessung, die sowohl für Röntgenstrahlen, schnelle Elektronen, β-Strahlen, α-Strahlen, Protonen und Neutronen anwendbar ist, von großer Bedeutung geworden. Besondere Schwierigkeiten ergaben sich bei der Anwendung der „Röntgeneinheit", die auf der Luftionisation beruht, auf ultraharte Röntgenstrahlen. Für Strahlungsquanten über 1 MeV ist das Elektronenbremsvermögen für einen gasförmigen und einen festen oder flüssigen Stoff der gleichen Zusammensetzung nicht gleich (FERMI-Effekt[2]). Geeigneter als die Ionisation eines Gases wäre die

[1] Auszug aus der von der Fakultät für Natur- und Geisteswissenschaften der T. H. Stuttgart genehmigten Doktordissertation von S. RÖSINGER.

[2] R. GLOCKER, Z. Physik **143** (1955) 191.

Verwendung einer Strahlungsreaktion in einer festen oder flüssigen Phase[3, 4]. Wasser zeigt hinsichtlich der Strahlenabsorption und der Emission von Sekundärelektronen weitgehende Ähnlichkeit mit dem biologischen Gewebe und wäre demnach allen anderen Methoden vorzuziehen.

Da die Abhängigkeit physikalischer Vorgänge von der Wellenlänge der Röntgenstrahlen auf verschiedenen Gebieten untersucht und geklärt werden konnte, z. B. die Abhängigkeit der Fluoreszenz organischer Verbindungen[4], scheint es lohnenswert, die Frage nach der Abhängigkeit des chemischen Umsatzes in flüssiger Phase durch ionisierende Strahlung gerade in dem experimentell schwierigen Gebiet der weichen Röntgenstrahlen erneut aufzuwerfen.

Die Untersuchung einer strahlenchemischen Reaktion kann in verschiedenen Richtungen Aussagen über den Reaktionsmechanismus machen. Zunächst kann an Hand der Umsatzrate festgestellt werden, ob eine „reine" Röntgenreaktion vorliegt, also der Umsatz allein proportional der absorbierten Energie ist, oder ob eine durch Strahlenquanten katalysierte Kettenreaktion abläuft, wie z. B. bei der Zersetzung von Jodoform[5]. Auf der anderen Seite ist eine Aussage über die Energieausbeute möglich, wenn ein gesetzmäßiger Verlauf des chemischen Umsatzes abgeleitet werden kann.

B. Experimentelles

Sehr große Schwierigkeiten bereitete das Wandmaterial der Bestrahlungsküvetten. Die Oberfläche der Lösung ist im Verhältnis zu ihrem Volumen sehr groß und hat daher einen stärkeren Einfluß auf die ablaufende Reaktion. Glasküvetten konnten keine Anwendung finden, da bei schnellen Elektronen das Elektronengleichgewicht auf Grund der verschiedenen Ordnungszahlen von Wandmaterial und Lösung nicht gegeben war und da auch die Absorption bei Wellenlängen größer als 1,5 Å zu groß war.

Für die Untersuchungen mit schnellen Elektronen erwiesen sich Plexiglasküvetten mit einer Wandstärke von 0,5 mm und einer Flüssigkeitsschichtdicke von 2 mm, die innen mit einem sehr dünnen Film von Polystyrol überzogen waren, als geeignet. Zur Untersuchung der

[3] G. Breitling und R. Glocker, Naturwissenschaften **38** (1952) 84; Z. Naturforsch. **8a** (1953) 629.

[4] G. Breitling, Z. angew. Physik **4** (1952) 401.

[5] G. Baumeister und R. Glocker, Z. physik. Chem. **47** (1921) 368.

Wellenlängenabhängigkeit mußte eine spezielle Küvettenart entwickelt werden, da auch die sehr weiche K_α-Eigenstrahlung von *Co* und *Cr* benutzt wurde. Auf einer festen Grundplatte aus Polystyrol wurde über einen ausgefrästen Teil eine Deckfolie von 40 μ Polystyrol gespannt. Bei allen Versuchen wurde das Volumen von 2 cm³ und die Schichtdicke von 2 mm konstant gehalten.

Zur luftgesättigten wäßrigen 0,8 n schwefelsauren 10^{-3} molaren $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ Lösung wurde zur Erhöhung des Umsatzes 10^{-3} Mol/l n-Butanol zugesetzt. Bei diesen geringen absorbierten Energien (etwa 1000 r) kann die Steigung der Kurve des Butanols[6] in einem kleinen begrenzten Bereich als Gerade aufgefaßt werden. Eine lineare Extrapolation ist zulässig.

Die Bestimmung des gebildeten dreiwertigen Eisens durch Titration des unverbrauchten Eisen-II ergab mit n/400 $KMnO_4$ und n/1000 $Ce(SO_4)_2$ eine zu geringe Empfindlichkeit. Auch bringt die Differenzbildung zusätzlich eine weitere Ungenauigkeit. Bei diesen geringen Konzentrationen ist die Photometrie der Titration unbedingt vorzuziehen.

Die Messung des Eisen-III-Ions wurde mit Thiocyanat photometrisch bei 4800 Å durchgeführt[7]. Schwierigkeiten bereitete die Zugabe von Aceton zur Meßlösung. Die Eisen-III-Konzentration ist im Verhältnis zur Eisen-II-Konzentration sehr klein und geringe Mengen oxydierender Substanz im Aceton – wahrscheinlich Peroxyde – verfälschen die Ergebnisse. Erst eine reduktive Reinigung des Acetons durch Kochen mit wäßriger saurer *Fe*-II-Salzlösung und Destillation über eine mit Eisen-II-Salzkristallen beschickte Kolonne brachte reproduzierbare Messungen. Diese Thiocyanatmethode zeigt gegenüber der hauptsächlich von amerikanischen Autoren angewandten eleganten direkten Absorptionsmessung des hydratisierten Eisen-III-Ions bei 3050 Å eine um den Faktor fünf vergrößerte Empfindlichkeit.

II. Über die Wellenlängenabhängigkeit der strahlenchemischen Oxydation von Eisen-II in wäßriger 0,8 n schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von n-Butanol

Für die entscheidenden Versuche mußte eine Konstanz der Strahlungsintensität gewährleistet sein. Erst durch die sekundärseitig stabilisierte Müller-Mikro-111-Röntgenapparatur war man in der Lage,

[6] S. RÖSINGER und J. GOUBEAU, Z. physik. Chem. Neue Folge im Druck.

[7] F. SNELL und C. T. SNELL, Colorim. Methods of Analysis II, S. 307, van Norstrand Comp. New York 1953.

mit einer Schwankung von Spannung und Stromstärke von etwa 1% zu arbeiten. Die verschiedenen Wellenlängen wurden mit Feinstrukturröhren der Firma C. H. F. Müller mit Anoden aus Silber, Molybdän, Kupfer, Cobalt und Chrom als K_α-Eigenstrahlung erzeugt. Durch die geringe Betriebsspannung und zusätzliche Filterung konnte eine relativ homogene Strahlung erzielt werden. Lediglich bei der Chromstrahlung mußte die Röhre aus apparativen Gründen mit 10 kV betrieben werden. (Zur Erzeugung der K_α-Strahlung wird normalerweise das $1^2/_3$fache der Anregungsspannung benutzt. Bei Chromstrahlung mußte das doppelte angewandt werden.)

Die Ionisationsmessung wurde mit einer Weichstrahlkammer (Hersteller Phys.-techn. Werkstätten, Freiburg/Br.), die im untersuchten Gebiet weitgehend wellenlängenunabhängig war, durchgeführt. Die Kammer wurde an das Zählwerk eines Hammerdosimeters angeschlossen. Die Dosisleistung lag bei allen Versuchen im Bereich von 30 bis 100 r/min. Vor jedem Versuchsbeginn lief die Apparatur etwa eine Stunde mit der entsprechenden Leistung ein. Die Dosisleistung wurde vor und nach jedem chemischen Versuch ermittelt.

Die Energieabsorption in der Lösung

Von Glocker und Mitarbeitern[8] wurde gefunden, daß unabhängig von der Wellenlänge nur der Teil der Röntgenstrahlung wirksam ist, der in Photo-, Compton- und Paarbildungselektronenenergie umgesetzt wird. Mathematisch läßt sich dies folgendermaßen ausdrücken:

$$E_w = E_0 \, (1 - e^{-\mu d}) \left(\frac{\alpha \tau + \sigma_A + \varkappa}{\mu} \right).$$

Wobei μ = Schwächungskoeffizient, α = Photoelektronenausbeute bei der Absorption, τ = Absorptionskoeffizient, σ_A = Rückstoßkoeffizient (Anteil der Comptonelektronen an der gesamten Streuung), $\varkappa$ = Paarbildungskoeffizient. Bei diesen Untersuchungen treten in keinem Falle Atome mit höherer Ordnungszahl auf, die in dem betrachteten Gebiet eine Absorptionskante besitzen. Ebenso ist bei diesen geringen Energien $\varkappa$ gleich Null. Die gesamte Schwächung ist bei diesen Wellenlängen für Wasser proportional $1 - e^{-\mu d}$, während für Luft eine Proportionalität zu μd vorhanden ist.

[8] R. Glocker, Röntgen- und Radiumphysik für Mediziner, Thieme-Verlag, Stuttgart 1949, dort nähere Literatur.

Das Verhältnis

$$V = \frac{\text{Absorbierte Elektronenenergie in der Lösung}}{\text{Absorbierte Elektronenenergie in Luft}}$$

muß sich also mit der Wellenlänge ändern. Die Berechnung folgt aus der Formel:

$$V = \frac{(1 - e^{-\mu d})_{Lös}}{(\tau + \sigma_A)_{Luft} \cdot d} \cdot \left(\frac{\tau + \sigma_A}{\mu}\right)_{Lös}.$$

Die benutzten Zahlenwerte wurden Tabellen von VICTOREEN[9] und LEA[10] entnommen.

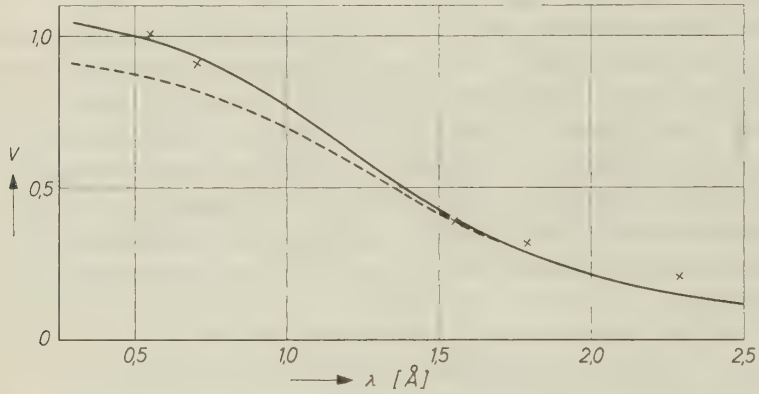


Abb. 1. Abhängigkeit des chemischen Umsatzes von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung im Gebiet von 0,5 bis 2,5 Å

In Abb. 1 ist V gegen die Wellenlänge aufgetragen. Die ausgezogene Kurve ist für eine 0,8 n wäßrige schwefelsaure Lösung, die gestrichelte für reines Wasser gerechnet. Man erkennt, daß sich die experimentell gefundenen Punkte sehr gut der oberen Kurve anschließen. Die Lage des Punktes bei 2,29 Å kann auf eine Härtung der Strahlung zurückgeführt werden, da die Bestrahlung in einem Abstand von mehreren Halbwertsschichten durchgeführt wurde.

BURTON hat als Maßzahl für den chemischen Umsatz bei ionisierender Strahlung den G-Wert eingeführt, der besagt, wieviel Ionen pro 100 eV absorbierter Energie erzeugt werden. Es besteht nun ein Zusammenhang zwischen dem Wirkungsgesetz und diesem G-Wert. Wird die gesamte oder jeweils ein konstanter Anteil der Elektronenenergie chemisch umgesetzt, so muß auch nach obiger Definition der

[9] J. A. VICTOREEN, J. appl. Physik. **20** (1949) 1141.

[10] D. E. LEA, Action of radiation on living cells, S. 348 (Cambridge 1946).

G-Wert konstant bleiben, der chemische Umsatz dem Wirkungsgesetz gehorchen und die gefundenen Punkte auf der theoretisch berechneten Kurve liegen. Eine Abweichung nach oben oder unten müßte einer größeren oder kleineren Ausnützung der Sekundärelektronenenergie entsprechen, die Zahl der pro Energieeinheit gebildeten Ionen würde dabei größer oder kleiner sein oder anders formuliert: der G-Wert müßte sich mit der Wellenlänge ändern.

Aus den gefundenen Ergebnissen lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

1. Der chemische Umsatz verhält sich bezüglich seiner Wellenlängenabhängigkeit so, als ob eine reine Absorption in der Lösung vorliegen würde.
2. Die Umwandlung von Fe^{II} zu Fe^{III} ist in dem untersuchten Gebiet als reine Röntgenreaktion anzusehen.
3. Die Gültigkeit des Wirkungsgesetzes ist damit auch im Bereich geringer Elektronenenergien für chemische Reaktionen in flüssiger Phase bewiesen.
4. Der G-Wert muß in dem betrachteten Gebiet konstant sein.
5. Die Reaktion kann in diesem Gebiet zur Dosismessung herangezogen werden.

Diskussion der bisherigen G-Wertbestimmungen

Bei der Durchsicht der Literatur über den G-Wert der Eisenreaktion fällt auf, daß von zuverlässigen Quellen verschiedene Zahlenwerte gefunden wurden. Es ergibt sich nun die Notwendigkeit, diese Arbeiten kritisch zu sichten, um die Unterschiede, die bis zu 25% betragen, erklären zu können. In Tab. 1 sind alle bisher gefundenen G-Werte aufgenommen. Von verschiedenen Seiten wurden Erklärungen für die Unterschiede gesucht. Allen[11] stellte auf Grund des verschiedenen strahlenchemischen Umsatzes bei schweren Partikeln wie α-Strahlen gegenüber den Röntgen-, γ-, Elektronen- und β-Strahlen eine Theorie auf, die sich auf die unterschiedliche Ionisationsdichte auf der Spur der Teilchen stützt. Hardwick[12] versuchte diese Theorie auf die energetische Verschiedenheit der Strahlungen mit leichten Partikeln oder Quanten zu übertragen und faßt den chemischen Umsatz als Funktion der Ionendichte auf. Die Ausbeute müßte sich nach

[11] O. A. Allen, J. physik. Chem. **52** (1948) 479.

[12] T. J. Hardwick, Discuss. Faraday Soc. **12** (1952) 203.

Tabelle 1. *G-Werte der Eisenreaktion für Röntgen, γ- und Elektronenstrahlen*

Art der Strahlung	*G*-Wert	Art der Messung	*W** (zur Berechn. benutzt)	Literatur
1. Röntgen- und γ-Strahlung				
100 kV	18,0	Jon. Kam.		13 FRICKE, 1929
43 kV	18,0	„ „		13 FRICKE, 1929
28 kV	18,0	„ „		13 FRICKE, 1929
37 kV	21,2	„ „		14 CHAPIRO, 1953
200 kV	16,2	„ „	35,0	15 FARMER, 1954
220 kV	19,5	„ „		16 RIGG, 1952
250 kV	20,3	„ „		17 TODD
1 MeV	15,9	„ „	34,3	18 WEISS, 1954
1,2 MeV	21,1	„ „		19 MILLER, 1950
1,2 MeV	20,8	„ „		14 CHAPIRO, 1953
2 MeV	15,5	„ „	32,5	20 SCHULER, 1956
24 MeV	15,5	„ „		21 CORMACK, 1954
Ra γ (~ 1 MeV)	19,9	„ „		19 MILLER, 1950
	20,8	„ „	32,5?	14 CHAPIRO, 1953
Co^{60} γ (~ 1,25 MeV)	20,4	„ „		12 HARDWICK, 1952
	16,7	„ „		22 HOCHANADEL, 1953
	17,3	„ „		23 MILLER, 1954
	17,8	„ „		23 MILLER, 1954
	15,6	Calorimetr.		22 HOCHANADEL, 1953
	20,2	„		24 DAVISON, 1953
	15,8	„		25 LAZO, 1954
	15,8	Jon. Kam.	32,5	21 CORMACK, 1954
	17,4	„ „		26 FREEMAN, 1953
	20,8	„ „	34,1	14 CHAPIRO, 1953
	15,7	„ „	32,5?	27 LAUGHLIN, 1955
2. Elektronen und β-Strahlung				
0,92 MeV	17,0	Elektr. Strom		28 AMPHLETT, 1952
1,0 MeV	15,6	„		29 SALDICK, 1954
1,33 MeV	16,8	„		22 HOCHANADEL, 1953
3,0 MeV	20,0	„		24 DAVISON, 1953
2,0 MeV	15,5	„		20 SCHULER, 1956
H^3 (5,69 keV)	15,6			30 GORDON
H^3 (5,69 keV)	15,6			12 HARDWICK, 1952
P^{32} (45,8 keV)	21,2			12 HARDWICK, 1952
S^{35} (697 keV)	20,2			12 HARDWICK, 1952

* W = Energie zur Erzeugung eines Ionenpaares in Luft

dieser Theorie mit der Energie der Sekundärelektronen ändern. Nach HARDWICK soll der G-Wert ab Elektronenenergien von etwa 30 kV konstant sein, während er unterhalb dieser Energie stark absinken soll. Durch die eigenen Untersuchungen ist dieses Absinken nicht bestätigt worden, da eine Konstanz des G-Wertes gerade innerhalb des Bereiches von 5,5 bis 30 kV gefunden wurde. Auch die neueren Untersuchungen bei ultraharten Röntgen- und γ-Strahlen, die den Wert 15,5 ergaben, lassen auf eine weitgehende Konstanz des G-Wertes schließen. In der Literatur wird auch immer mehr dem niedrigeren Wert von etwa 15,5 gegenüber dem höheren von 20 der Vorzug gegeben. In neueren Arbeiten von MILLER[31] wurde keine Abhängigkeit des G-Wertes von der Dosisleistung gefunden. Diese Ansicht ist von SALDICK und ALLEN[29] bestätigt worden, die Untersuchungen im Bereich von 0,2 bis 25000 r/min durchführten. Eine Unabhängigkeit von der Dosisleistung wurde von TODD und WITCHER[17] publiziert. Ebenso konnten WEIS[32] und

---

[13] H. FRICKE und S. MORSE, Philos. Mag. **7** (1929) 129; Amer. J. Roentgenol. Rad. Therapie **18** (1927) 430.

[14] A. CHAPIRO, I. W. BOAG, M. EBERT, L. H. J. GRAY, J. Chim. physique **50** (1953) 468.

[15] F. T. FARMER, T. RIGG, J. WEISS, J. Chem. Soc. [London] (1954) 3248.

[16] T. RIGG, G. STEIN und J. WEISS, Proc. Roy. (London), Ser. A **211** (1952) 375.

[17] W. TODD und S. L. WITCHER, A. E. C. U.-1534.

[18] J. WEISS, W. BERNSTEIN und J. B. H. KUPER, J. chem. Physics **22** (1954) 1593.

[19] N. MILLER, J. chem. Phyics **18** (1950) 79.

[20] G. H. SCHULER, A. O. ALLEN, J. chem. Physics **24** (1956) 54.

[21] D. V. CORMACK, R. W. HUMMEL, H. E. JOHNS und I. W. SPINKS, J. chem. Physics **22** (1954) 6.

[22] C. J. HOCHANADEL und J. A. GORMLEY, J. chem. Physics **21** (1953) 880.

[23] N. MILLER (siehe LAZO, Anm. 7).

[24] S. DAVISON, S. A. GOLDBLITH, B. E. PROCTOR, M. KAREL und CH. J. BATES, Nucleonics **11**, Nr. 7 (1953) 22.

[25] R. LAZO, M. H. A. DEWHURST und M. BURTON, J. chem. Physics **22** (1954) 1370.

[26] G. R. FREEMANN, A. B. VAN CLEAVE und I. W. T. SPINKS, Canad. J. Chem. **31** (1953) 448.

[27] J. S. LAUGHLIN, Semi-Annual Report A.E.C. Contract AT (30-1)-1451 Period July 1, 1955, to Dezember 31, 1955.

[28] C. B. AMPHLETT, Discuss. Faraday Soc. **12** (1952) 272.

[29] J. SALDICK und O. A. ALLEN, J. chem. Physics **22** (1954) 438.

[30] S. GORDON, E. J. HART und A. WALSH, A. E. C. U 1534.

[31] N. MILLER, Nature **171** (1953) 688.

[32] J. WEIS, Nucleonics **10**, Nr. 7 (1952) 28.

CHAPIRO[14] keinerlei Änderung des G-Wertes im Bereich von 1 bis 12000 r/min finden. In manchen Fällen werden geringe Mengen organischer Substanz als Fehlerquelle angenommen. Die einzigen Versuche bei geringen Elektronenenergien wurden von HARDWICK[12] und GORDON, HART und WALSH[30] mit β-Strahlen ausgeführt, wobei der Strahler als Bestandteil der zu untersuchenden Lösung angehörte.

Eigentliche Messungen über Wellenlängenabhängigkeiten sind in der Literatur nur wenig publiziert. In einer der ersten Arbeiten von FRICKE[33, 34] über die strahlenchemische Umsetzung von Oxyhämoglobin und die Oxydation von Eisen-II in wäßriger schwefelsaurer Lösung wurde eine weitgehende Unabhängigkeit des Umsatzes von der Wellenlänge im Bereich von 0,2 bis 0,76 Å gefunden. Auch von GLOCKER und RISSE[35] wurden Versuche zur Wellenlängenabhängigkeit der Zersetzung von H_2O_2 und $K_2S_2O_8$ durchgeführt. Von 0,19 bis 1,54 Å wurde dabei eine Übereinstimmung des chemischen Umsatzes mit der absorbierten Elektronenenergie unabhängig von der Wellenlänge festgestellt. Ähnliche Ergebnisse konnten auch bei der Zersetzung von Chloroform gefunden werden[36]. FRITZ-NIGGLI[37] berichtet von gleichen Werten bei 180 kV und 31 MeV und CHAPIRO konnte mit Messungen bei 1,2 MeV und 37 kV innerhalb der Genauigkeitsgrenze gleiche Ergebnisse finden. Von den meisten Autoren wurden Untersuchungen nur mit einer Energie durchgeführt, die einen Vergleich mit anderen Messungen nur schlecht zulassen. Sehr wesentlich für die Absolutbestimmung des G-Wertes scheint noch die Meßanordnung und die Art der Berechnung zu sein.

Eine Absolutbestimmung des G-Wertes ist für das Dosierungsproblem nicht von entscheidender Bedeutung. Wesentlich war im Rahmen dieser Untersuchungen nur die relative Änderung oder die Konstanz der Elektronenenergieausbeute in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung. Es wurde deshalb auch die empfindlichere Methode (mit Butanol) zur Bestimmung des chemischen Umsatzes gewählt, die eine absolute Messung des G-Wertes der reinen Eisenreaktion nicht erlaubt.

---

[33] H. FRICKE und S. MORSE, Strahlentherapie **26** (1927) 749.

[34] H. FRICKE und B. W. PETERSEN, Strahlentherapie **26** (1927) 329.

[35] R. GLOCKER und O. RISSE, Z. Physik **48** (1928) 845.

[36] G. CRONHEIM und P. GÜNTHER, Z. physik. Chem. **9** (1930) 201.

[37] H. FRITZ-NIGGLI und SCHMIDLIN-MESZAROS, Strahlentherapie **95** (1954) 551.

III. Chemische Dosismessung bei schnellen Elektronen

1. Anschluß an die Röntgendosismessung

Die Dosismessung ionisierender Strahlung in Röntgeneinheiten (r) beruht auf der Voraussetzung der Ausnutzung aller im Meßraum erzeugter Sekundärelektronen. Bei schnellen Elektronen ist diese Voraussetzung bei normaler Meßanordnung nicht mehr gegeben, da die Reichweite der schnellen Elektronen im Vergleich zu den im normalen Röntgengebiet gebildeten Sekundärelektronen groß ist.

Um alle Sekundärelektronen auszunützen, muß vor die Meßschicht eine genügend große Vorschaltschicht gegeben werden[38]. Die in der Meßschicht zur Wirkung gelangende Sekundärelektronenenergie E_w besteht nun aus drei Anteilen, dem in der Meßschicht selbst erzeugten Betrag E_z, dem aus der Meßschicht verlorengegangenen Betrag E_v und dem aus der Vorschaltschicht hinzukommenden Betrag E_a an Elektronenenergie[2, 39, 40]. Im Elektronengleichgewicht muß also E_v gleich E_a sein.

Für die in Frage kommenden Schichtdicken ist das Elektronenbremsvermögen $\frac{dE}{dx}$ als konstant zu betrachten. Die Sekundärelektronenausbeute $\eta = \frac{\text{absorbierte Elektronenenergie}}{\text{erzeugten Elektronenenergie}}$ erreicht ihren höchsten Wert $\eta = 1$ bei sehr großen Überschichten. Meist liegt der Wert unter 1, in diesem speziellen Falle bei einer Deckschicht von 0,5 mm Plexiglas und einer Meßschicht von 2,0 mm Wasser ist $\eta = 0{,}73_3$. Eine experimentelle genaue Bestimmung von η ist schwierig und ungenau. Man kann diese Schwierigkeit umgehen, indem man das Verhältnis des gemessenen chemischen Umsatzes zur Luftionisation bildet.

Für schnelle Elektronen gilt:

$$\frac{c}{i} = \frac{a_c}{a_i} \frac{\left(\frac{\triangle E}{\triangle x}\right)_c}{\left(\frac{\triangle E}{\triangle x}\right)_i} \frac{\eta_c}{\eta_i} \cdot \text{const} ,$$

---

[38] Die Emissionsrichtung der Comptonelektronen stimmt bei diesen Energien praktisch mit der Richtung der Röntgenstrahlen überein.

[39] R. Glocker, Z. Physik **136** (1953) 367.

[40] R. Glocker, Z. Physik **143** (1955) 191.

wobei $\frac{\triangle E}{\triangle x}$ = Elektronenbremsvermögen
a = Dicke der Meßschicht
η = Sekundärelektronenausbeute
σ_A = Anteil der Elektronenenergie, der beim Comptonprozeß entsteht.

Index c und i beziehen sich jeweils auf chemische oder Ionisationsmessungen.

Um einen Vergleich zum Röntgengebiet zu erhalten, kann man folgende Formel ansetzen, wenn man die Röntgenstrahlung so wählt, daß nur Comptonelektronen erzeugt werden:

$$\frac{c'}{i'} = \frac{a_c}{a_i} \cdot \frac{(\sigma_A)_c}{(\sigma_A)_i} \cdot \text{const} .$$

Bildet man den Quotient Q aus diesen beiden Gleichungen

$$Q = \frac{c/i}{c'/i'} = \frac{\left(\frac{1}{\varrho}\frac{\triangle E}{\triangle x}\right)_c}{\left(\frac{1}{\varrho}\frac{\triangle E}{\triangle x}\right)_i} \cdot \frac{(\sigma_A/\varrho)_i}{(\sigma_A/\varrho)_c} \cdot \frac{\eta_c}{\eta_i} ,$$

so können die bei 15 MeV Elektronenstrahlen und 200 kV Röntgenstrahlen erhaltenen Meßwerte miteinander verglichen werden.

Als Strahlenquelle diente bei diesen Versuchen eine 15 MeV Siemens-Elektronenschleuder[41].

Die Bestrahlung erfolgte in den oben beschriebenen Küvetten. Die vergleichenden Ionisationsmessungen wurden mit einer flachen Kammer hinter einer Vorschaltschicht von 0,5 mm Plexiglas durchgeführt[42, 43].

In Tab. 2 sind die von BREITLING[44] mit einem festen luftäquivalenten organischen Leuchtstoff erhaltenen Meßwerte mit den von GLOCKER theoretisch berechneten Größen zusammengestellt. Man sieht, daß die früher mit dem Leuchtstoff durchgeführten Messungen und die Ergebnisse des chemischen Umsatzes in Wasser mit der Theorie in sehr guter Übereinstimmung sind.

---

[41] Herrn Prof. Dr. BECKER bin ich für die Erlaubnis zur Benützung der Elektronenschleuder des Czerny-Krankenhauses in Heidelberg und für die ständige Unterstützung zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dipl.-Phys. C. B. VAN DER DECKEN danke ich für seine Hilfe bei den Messungen.

[42] Herrn Dr. G. BREITLING sei für die Ausführung der Ionisationsmessung gedankt.

[43] G. BREITLING, R. GLOCKER und S. RÖSINGER, Nat. Wiss. **42** (1955) 507.

[44] G. BREITLING und R. GLOCKER, Naturwissenschaften **41** (1954) 471.

Tabelle 2. *Zahlenwerte von Q für 15 MeV (1)*

	Q (theoret.)	Q (exper.)
Fluoreszenz/Ionisation (in Luft gemessen)	0,98	1,00
Fluoreszenz/Ionisation (in Wasser gemessen)	0,94	0,95
Chemische Wirkung/Ionisation (hinter 0,5 mm Plexiglas)	0,96	0,97

2. Bestimmung der Polarisationskorrektion bei schnellen Elektronen

Von den Werten des Elektronenbremsvermögens für feste und flüssige Stoffe, die nach der Bethe-Bloch-Formel berechnet werden, ist für Energien oberhalb 1 MeV ein Betrag abzuziehen, der auf den Einfluß der Nachbaratome zurückzuführen ist. Bei Gasen tritt dieser zuerst von Fermi[45–49] gefundene Effekt (Polarisationseffekt, Dichteeffekt, Fermi-Effekt) erst oberhalb Energien von 100 MeV auf. Die Tatsache, daß bei der Siemens-Elektronenschleuder von 15 MeV die Bremsung in der Luft noch keiner Korrektion bedarf, macht es möglich, die Größe dieses Effektes in Abhängigkeit von der Energie zu bestimmen. Bildet man für homogene Elektronenstrahlen das Verhältnis des chemischen Umsatzes in flüssiger Phase zur Luftionisation und trägt es in Abhängigkeit von der Elektronenenergie auf, so ist demnach eine Änderung dieser Werte mit der Energie zu erwarten.

Tabelle 3. *Verhältnis des chemischen Umsatzes zur Luftionisation bei verschiedenen Energien*

Energie in MeV	Chem. Messung	Ion. Kammer	V	V_k
15	435	33,8	1,29	1,00
10	575	40,9	1,40	1,05
6	623	41,7	1,49	1,097

[45] E. Fermi, Phys. Rev. **57** (1940) 445.
[46] O. Halpern und H. Hall, Physiol. Rev. **57** (1940) 459.
[47] G. C. Wick, Nuovo Cimento **1** (1943) 302.
[48] R. Sternheimer, Physiol. Rev. **88** (1952) 851.
[49] G. Breitling und R. Glockner, Naturwissenschaften **42** (1955) 483.

Die Versuche wurden mit der gleichen Anordnung und nach der gleichen Methode wie im vorigen Abschnitt durchgeführt. Die erhaltenen Meßwerte wurden nach der Tiefendosiskurve schneller Elektronen von BREITLING[50] korrigiert und dann auf 15 MeV normiert. V_k gibt den so erhaltenen Endwert wieder. Die Untersuchungen ergaben gut reproduzierbare Ergebnisse. Der Abfall der Kurve in Abb. 2

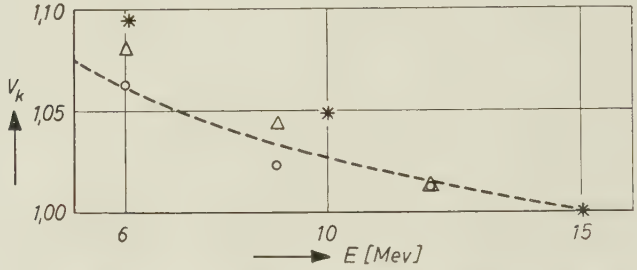


Abb. 2. Verhältnis V_k aus dem chemischen Umsatz in wäßriger Lösung zur Luftionisation als Funktion der Energie
* Chem. Messung ▲ ○ Mit Leuchtstoff gemessen

von 6 bis 15 MeV konnte deutlich gezeigt werden. Die mit chemischen Methoden ermittelte Kurve fällt nach höheren Energien hin etwas steiler ab als die mit einem luftäquivalenten Leuchtstoff gefundene. Beide Ergebnisse stimmen in guter Weise überein. Diese Untersuchungen lassen einen deutlichen Unterschied bei einer Dosismessung im ultraharten Gebiet mit Luft und mit Wasser erkennen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. R. GLOCKER für sein stetiges großes Interesse und seine vielseitige Unterstützung bei der Arbeit. Ebenso darf ich Herrn Prof. Dr. J. GOUBEAU für wertvolle Ratschläge danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart, Röntgeninstitut und Laboratorium für anorganische Chemie an der Technischen Hochschule Stuttgart

[50] G. BREITLING und C. B. VAN DER DECKEN, Privatmitteilung.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 10, S. 323—339 (1957)

Bestimmung und Bildungsmechanismus von Atomkonzentrationen in Stickstoff- und Stickstoff-Edelgas-Glimmentladungen

Von

W. Groth und P. Warneck

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 16. 10. 56)

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Spaltmethode werden Atomkonzentrationen in Stickstoff- und in Stickstoff-Edelgas-Glimmentladungen bestimmt. Aus ihrer Abhängigkeit von Druck, Stromstärke und Mischungsverhältnis lassen sich Bildungsmechanismen der Stickstoffatome in reinem Stickstoff und in Mischungen von Stickstoff mit Helium, Argon und Krypton ableiten.

In Wasserstoff- und Sauerstoffglimmentladungen lassen sich Atomkonzentrationen von 20 bis 90% leicht erzielen[1], wenn man Vorkehrungen zur Vermeidung von Wandrekombination trifft. In Stickstoffentladungen dagegen gewinnt man hohe Dissoziationsgrade nur bei Verwendung stromstarker kondensierter Entladungen, wie Untersuchungen von Bay und Steiner[2] und von Wrede[3] gezeigt haben. Wrede konnte dabei mit der von ihm sowie gleichzeitig von Harteck[4] entwickelten Diffusionsspaltmethode Atomkonzentrationen von 30 bis 40% nachweisen. In Glimmentladungen, bei Drucken von 0,1 mm *Hg* und Stromstärken bis zu 300 mA, konnten Atome nicht nachgewiesen werden, obwohl die Meßgenauigkeit ausreichte, um Konzentrationen von 2% noch zu erfassen. Somit mußte die Atomkonzentration kleiner sein als 2%.

Der spektroskopische Nachweis von Stickstoffatomen gelang erst, nachdem durch die grundlegenden Arbeiten von Compton und Boyce[5],

[1] K. H. Geib, Ergebn. exakt. Naturwiss. **15** (1936) 44.

[2] Z. Bay und W. Steiner, Z. physik. Chem., Abt. B **9** (1930) 93.

[3] E. Wrede, Z. Instrumentenkunde **48** (1928) 201.

[4] P. Harteck, Z. physik. Chem., Abt. A **139** (1928) 98.

[5] K. T. Compton und J. C. Boyce, Physical. Rev. (2) **33** (1929) 145.

Ingram[6] und Duffendack und Wolfe[7] das Atomspektrum genügend genau bekannt war. Kondensierte Entladungen emittieren, dem Charakter einer Funkenentladung entsprechend, hauptsächlich das Funkenspektrum des N^+-Ions[2], während in der positiven Säule von Glimmentladungen nur das Bandenspektrum des N_2-Moleküls auftritt. Bei Zusatz von Helium wird es allmählich geschwächt und bei geringer Stickstoff- und hoher Heliumkonzentration erscheinen (neben den Banden des N_2^+-Ions) die Bogenlinien des N-Atoms. Abb. 1 zeigt eine

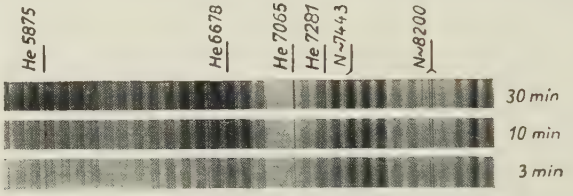


Abb. 1. Spektrum der positiven Säule in Stickstoff-Heliumgemischen

Aufnahme des roten und ultraroten Spektrums einer Helium-Stickstoffglimmentladung, die mit einem 3 Prismenspektrographen (Steinheil GH 6220) aufgenommen wurde. Das Mischungsverhältnis von Helium zu Stickstoff war 3:1, die Stromstärke betrug 100 mA (Wechselstrom) bei einem Druck von 0,7 mm *Hg*. Die Zugabe von Helium erhöht die Elektronentemperatur und verbessert somit die Anregungsbedingungen. In reinem Helium hat die Elektronentemperatur etwa den vierfachen Wert wie in reinem Stickstoff unter gleichen Bedingungen[8].

Die Intensivierung des Atomspektrums könnte auch durch eine Erhöhung der relativen Atomkonzentration verursacht sein. Das Ziel vorliegender Arbeit waren Messungen der stationären Atomkonzentration in der positiven Säule von Stickstoff- und Stickstoff-Edelgasglimmentladungen. Die Abhängigkeit von Druck- und Stromstärke sowie vom Mischungsverhältnis wurde untersucht, und Aussagen über die in der positiven Säule vorherrschenden Dissoziations- und Rekombinationsprozesse konnten gewonnen werden. Eine wesentliche Erhöhung der relativen Atomkonzentration mit zunehmendem Heliumgehalt konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Die Messungen wurden mit der Spaltmethode durchgeführt. Kalorische Methoden, die die Atomkonzentration aus der an Metallen frei

[6] S. B. Ingram, Physical. Rev. (2) **34**, (1929) 421.

[7] O. S. Duffendack und R. A. Wolfe, Physical. Rev. (2) **34** (1929) 409.

[8] R. Rompe, M. Knoll und F. Ollendorf, Gasentladungstabellen, Berlin 1935.

werdenden Rekombinationsenergie zu bestimmen suchen, wurden von Willey[9] und neuerdings von McCarthy[10] angewandt, sind aber mit erheblichen Unsicherheiten behaftet, da auch metastabile Teilchen ihre Energie an das Metall abgeben können. Auf die Messung nach der Spaltmethode haben metastabile Moleküle keinen Einfluß, da nur die Masse der Teilchen eingeht, nicht ihre innere Energie.

Das Prinzip der Spaltmethode sei kurz angedeutet: Das Entladungsrohr steht über einem Diffusionsspalt mit einem weiteren Volumen in Verbindung, in dem die Rekombination aller durch den Spalt hindurchtretenden Atome mit Hilfe eines Katalysators (Kupferstab) erzwungen wird. Da sich vor dem Spalt Atome und Moleküle, hinter ihm jedoch nur Moleküle befinden, ergibt sich im stationären Falle eine Druckdifferenz, die gemessen werden kann. Die Atomkonzentration vor dem Spalt errechnet sich nach der Formel

$$A = \frac{p_N}{p_1} = \frac{p_1 - p_2}{p_1 (1 - \sqrt{2}/2)}$$

(p_2 = Druck im Rekombinationsraum).

Der Gesamtdruck p_1 im Entladungsrohr muß bekannt sein. Diese Gleichung gilt auch für Stickstoff-Edelgasgemische, da Edelgase keinen Beitrag zur Atomkonzentration liefern, und ihr Partialdruck sowohl im Entladungsrohr als auch im Rekombinationsraum gleich ist. Der Stickstoffpartialdruck sei $p_{N_2} + p_N = \alpha p_1$; dann läßt sich die relative Atomkonzentration in Stickstoff-Edelgasgemischen durch $A_{rel.} = p_N/(p_{N_2} + p_N) = A/\alpha$ definieren.

Experimentelles

Zur Messung der Druckdifferenzen wurde ein elektrisches Membranmanometer nach Becker und Stehl[11] verwendet, mit dem sich Druckunterschiede von $1 \cdot 10^{-4}$ Torr mit einer Genauigkeit von 1% nachweisen ließen. Abb. 2 zeigt eine schematische Darstellung der Apparatur. Das Entladungsrohr war 80 cm lang, hatte einen Durchmesser von 8 mm und war wassergekühlt. In der Mitte zweigten 2 Rohre ab, von denen das eine über den Diffusionsspalt, das andere über eine Kapillare zum Membranmanometer führte. Näheres über die Kapillare, die den Strömungswiderstand des Diffusionsspaltes ausglich, siehe bei Wrede[3]. Der Absolutdruck an der Meßstelle wurde mit einem genau kalibrierten McLeod-Manometer bestimmt, mit dem auch die Justierung des Membranometers durchgeführt wurde.

[9] E. J. B. Willey, J. chem. Soc. [London] 2831 (1927).

[10] R. L. McCarthy, J. chem. Physics **22** (1954) 1360.

[11] E. W. Becker und O. Stehl, Z. angew. Physik **4** (1952) 20.

Statt der von Wrede verwendeten Glasspalte wurden zunächst Fritten mit einer Porenweite von etwa 8 μ verwendet, wie sie sich bei Messungen der Atomkonzentration in Wasserstoffglimmentladungen von Beckey und Warneck[12] bewährt hatten. Wie sich bei den Versuchen herausstellte, rekombinierten die Stickstoffatome vornehmlich an der rauhen Oberfläche der Fritte. Durch geringe Gasbeimengungen von Sauerstoff oder Kohlendioxyd konnte die Wandrekombination nicht verhindert werden. Dagegen erwies sich Phosphorsäure als wirksames Vergiftungsmittel. Die Wände der Meßstelle sowie die Fritte selbst wurden mit etwa 10%iger Phosphorsäure bestrichen und eine Entladung in strömendem Stickstoff gezündet. Der entstehende Wasserdampf, Wasserstoff

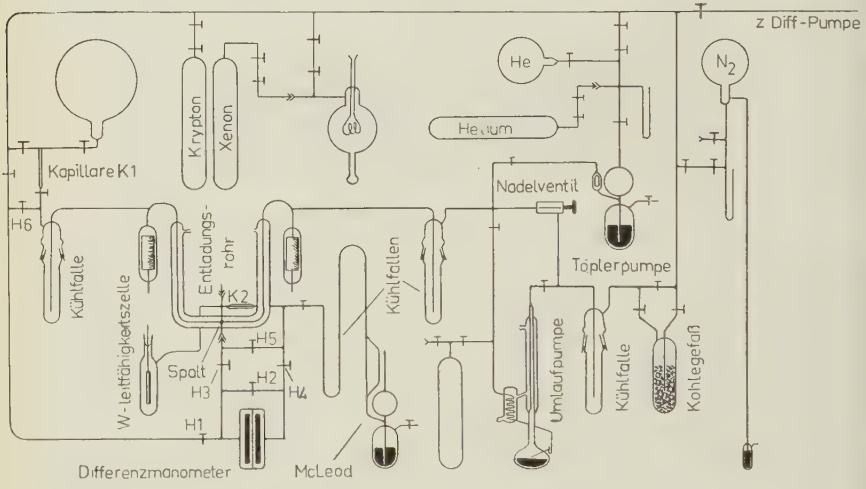


Abb. 2. Schema der Apparatur

und Sauerstoff wurden dabei fortlaufend abgepumpt, bis nach einer Stunde Brennzeit die Wände mit einem dünnen Film von P_2O_5 überzogen waren. Der Rest des im P_2O_5 gebundenen Wassers übernahm die Wandvergiftung. In dem auf diese Weise präparierten Entladungsrohr wurden die Balmerlinien in einer Heliumentladung entweder gar nicht oder nur äußerst schwach angeregt.

Da die Poren der Fritten sich oft zusetzten, wurde die Herstellung von Glasspalten unumgänglich. Zu diesem Zweck wurde ein etwa 60 μ dickes Mikroskopdeckblättchen zerbrochen und die Bruchstücke, mit der Bruchkante gegeneinander geschoben, auf einer planen Platte so arretiert, daß ein Spalt von etwa 10 μ entstand, der mit einem Meßmikroskop ausgemessen werden konnte. Ein 6 mm weites Glasrohr wurde an einer Seite plangeschliffen, mit kalthärtendem Araldit bestrichen und auf das Deckplättchen aufgesetzt. Nach 48 Stunden war die Härtung beendet und die überstehenden Kanten des Deckplättchens konnten abgebrochen werden. Ein so hergestellter Spalt erfüllte alle Anforderungen. Das Araldit befand sich auf der der Entladung abgewandten Seite des Spaltes und wurde von ihr nicht angegriffen.

[12] H. D. Beckey und P. Warneck, Z. Naturforsch. **10**a (1955) 62.

Die Ergebnisse der mit P_2O_5-vergifteten Fritten ausgeführten Messungen deckten sich mit denen, die bei Anwendung von Spalten erhalten wurden, während umgekehrt ein mit Aluminium verkleideter Spalt die gleichen Resultate ergab wie unvergiftete Fritten. Im folgenden bedeutet daher Messungen mit „Spalt" immer Versuche mit Wandvergiftung (d. h. Volumenrekombination), Messungen mit „Fritte" dagegen Versuche mit Wandrekombination der Atome. Ob Wand- oder Volumenrekombination vorlag, ergab sich aus der Druckabhängigkeit der Atomkonzentration.

Bei Stickstoff-Edelgasgemischen mußte das Verhältnis der Komponenten überprüft werden, da es sich während des Betriebes durch Gasaufzehrung an den Elektroden änderte. Starke Gasaufzehrung, die schon WREDE bei kondensierten Entladungen beobachtet hatte, trat auch bei unseren Versuchen auf. Die Glaswände an den Nickelelektroden überzogen sich sehr schnell mit einer blauschwarzen Schicht, die bei Verwendung von reinem Helium als Füllgas nicht entstand. In Helium-Stickstoffgemischen wurde Stickstoff bevorzugt aufgezehrt. Zur Messung des Mischungsverhältnisses wurde eine spezielle Wärmeleitfähigkeitszelle hergestellt, die oberhalb 0,3 mm Hg druckunabhängig arbeitete. Der relative Meßfehler betrug oberhalb 0,3 Torr $\pm$ 0,5%, bei 0,2 Torr $\pm$ 2%.

Für alle Versuche wurde nachgereinigter Stickstoff von der Firma Linde verwendet, dessen massenspektrometrische Analyse eine Verunreinigung von 0,25% Argon ergab. Helium, Krypton und Argon waren spektralrein erhältlich, während das für einige Versuche benötigte Xenon erhebliche Mengen an Kohlenwasserstoff enthielt und gereinigt werden mußte. Das Helium wurde nach Beendigung jeder Meßreihe nach einem von BAXTER und STARKWEATHER[13] angegebenen Verfahren gereinigt.

Meßergebnisse

Die Untersuchungen wurden mit Wechselstrom durchgeführt, da bei Gasgemischen in Gleichstrom-Glimmentladungen eine Entmischung der Komponenten auftritt[14]. Abb. 3a und 3b zeigen die Ergebnisse für reinen Stickstoff. Im Falle der Wandrekombination war die Atomkonzentration dem Druck proportional und von der Stromstärke quadratisch abhängig. Die Ergebnisse von Messungen der Atomkonzentration in Helium-Stickstoffentladungen sind in Abb. 4a bis 4c wiedergegeben. Die Druck- und Stromstärkeabhängigkeit war die gleiche wie bei reinem Stickstoff. Als Maß für das Mischungsverhältnis wurde die Stickstoffkonzentration $\alpha = p_{N_2}/p_1$ eingeführt. Die Atomkonzentration war von α im Falle der Volumenrekombination linear abhängig. Die zusätzliche Erhöhung der Atomkonzentration bei kleinen

[13] G. B. BAXTER und H. W. STARKWEATHER, Proc. nat. Acad. Sci. USA **11** (1923) 231.

[14] Siehe: W. GROTH und P. HARTECK, Naturwissenschaften **27** (1939) 390.

Stickstoffkonzentrationen ist auf eine Erhöhung der Elektronentemperatur zurückzuführen. Gleichzeitig (bei $\alpha \approx 0{,}3$) traten die Heliumlinien auf, deren Anregung durch die höhere Elektronentemperatur begünstigt wird. Die relative Atomkonzentration ist in Abb. 5 als Funktion von α aufgetragen und zeigt die Abweichung von den

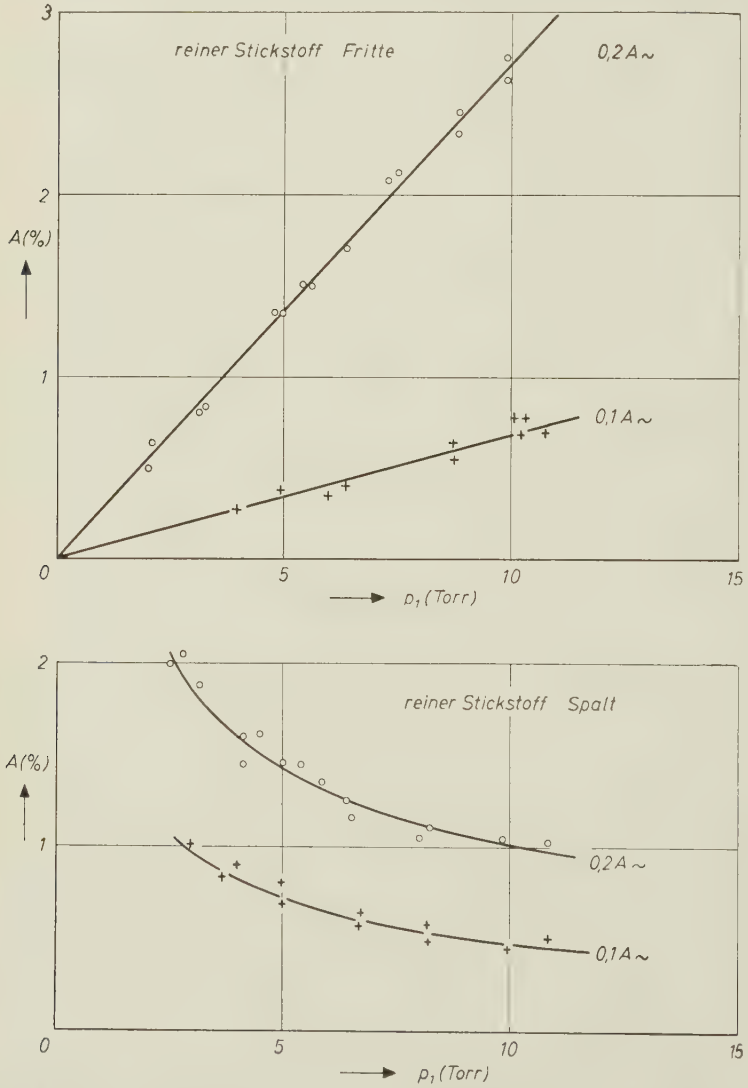


Abb. 3a und 3b. Reiner Stickstoff. a) Wandrekombination; b) Volumenrekombination (Abhängigkeit der Atomkonzentration von Druck und Stromstärke)

gestrichelt gezeichneten „Idealkurven" $A/\alpha \sim \alpha$ (bei Wandrekombination) und $A/\alpha = \text{const}$ (bei Volumenrekombination) noch deutlicher. Eine wesentliche Erhöhung der relativen Atomkonzentration bei geringer Stickstoffkonzentration ist nicht feststellbar. Gemische mit weniger als 20% Stickstoffgehalt konnten nicht untersucht werden, da die auftretende Atomkonzentration zu gering war.

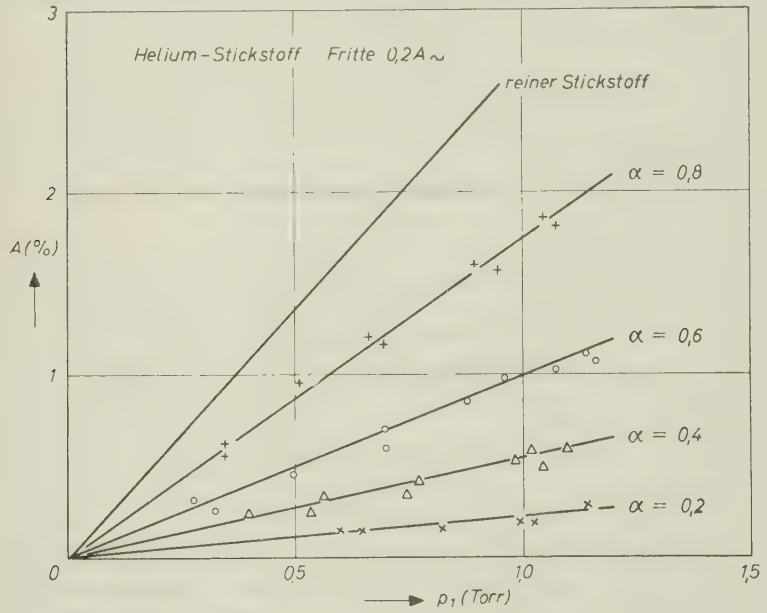


Abb. 4a

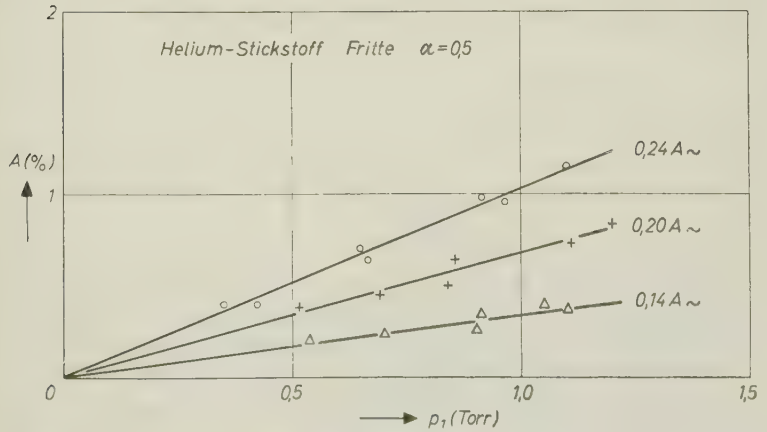


Abb. 4b

Da die Vermutung bestand, daß an dem Prozeß der Atombildung Ionen beteiligt sind, mußte die Stickstoffionenkonzentration durch Zusatz von Edelgasen geringerer Ionisierungsspannung herabgesetzt werden.

Ergebnisse von Messungen mit Kryptonzusätzen sind in Abb. 6a bis 6c wiedergegeben. Im Falle der Wandrekombination war die Atomkonzentration $\alpha(1-\alpha)$ proportional (Abb. 6b) und zeigte lineare Druck- und Stromstärkeabhängigkeit (Abb. 6a). Die Ergebnisse im Falle der Volumenrekombination zeigt Abb. 6c.

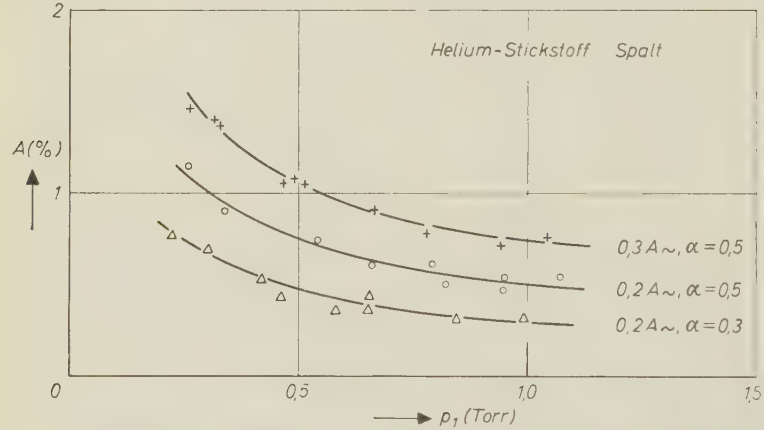


Abb. 4c

Abb. 4a bis 4c. Stickstoff-Helium-Mischungen. a) Wandrekombination (Abhängigkeit der Atomkonzentration von Druck und Mischungsverhältnis). b) Wandrekombination (Abhängigkeit der Atomkonzentration von Druck und Stromstärke). c) Volumenrekombination (Abhängigkeit der Atomkonzentration von Druck, Stromstärke und Mischungsverhältnis)

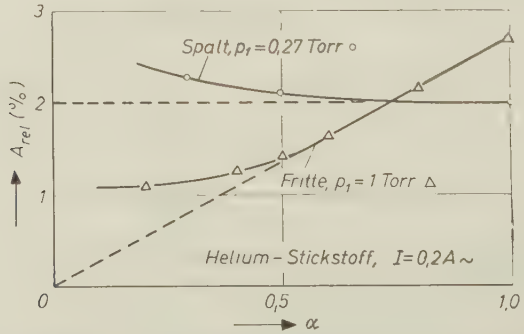


Abb. 5. Stickstoff-Helium-Mischungen. Abweichungen der relativen Atomkonzentration von den „Idealkurven" bei Wand- und Volumenrekombination

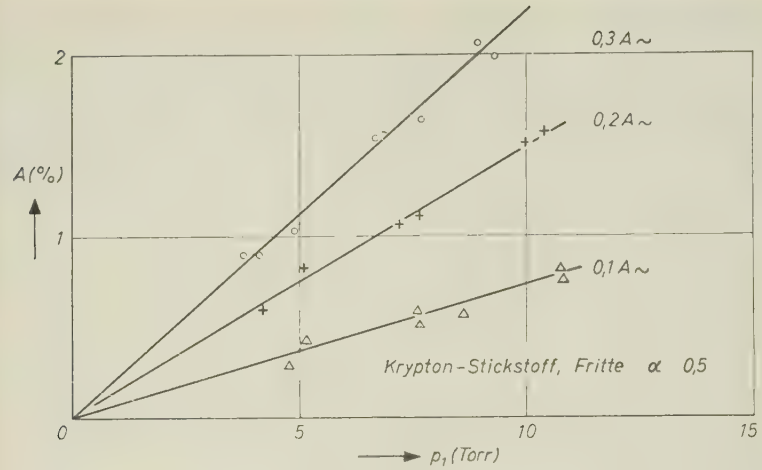


Abb. 6a

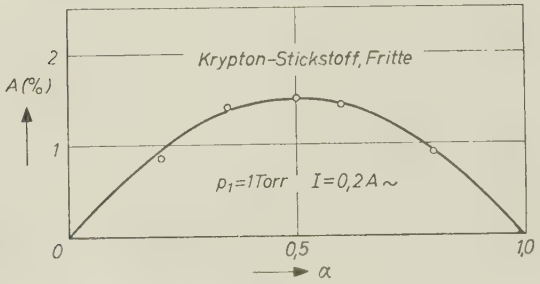


Abb. 6b

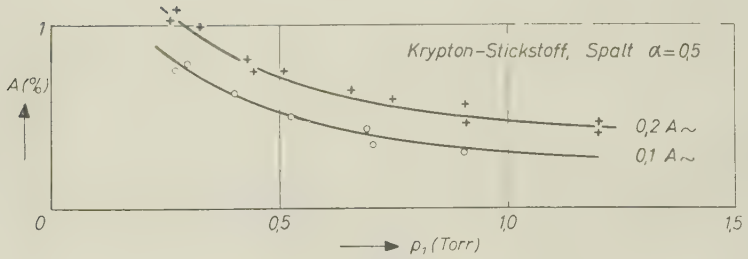


Abb. 6c

Abb. 6a bis 6c. Stickstoff-Krypton-Mischungen. a) Wandrekombination (Abhängigkeit der Atomkonzentration von Druck und Stromstärke). b) Wandrekombination (Abhängigkeit der Atomkonzentration vom Mischungsverhältnis). c) Volumenrekombination (Abhängigkeit der Atomkonzentration von Druck und Stromstärke)

In Stickstoff-Xenongemischen konnten bis zu geringem Xenongehalt Stickstoffatome nicht nachgewiesen werden, obwohl Atomkonzentrationen von 0,1% noch meßbar waren.

Schließlich wurden Gemische von Stickstoff mit Argon untersucht. Bei Wandrekombination (Abb. 7a und 7b) war die Atomkonzentration

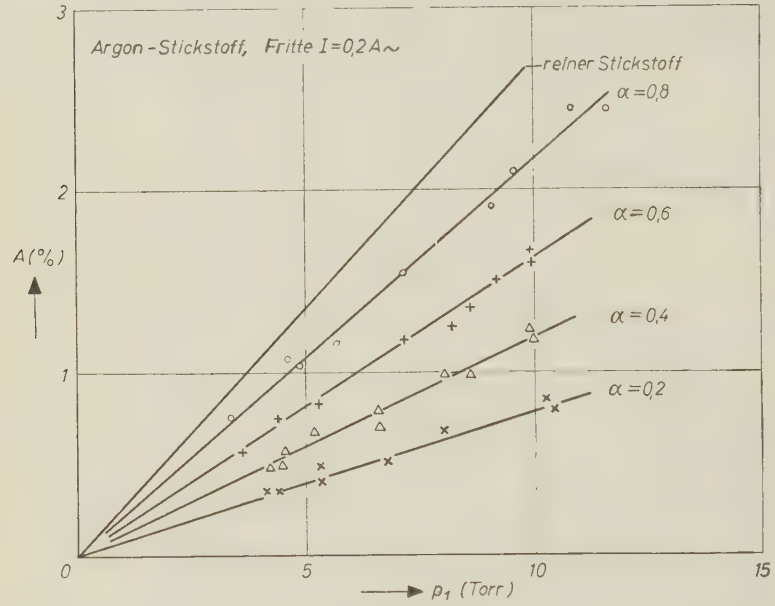


Abb. 7a

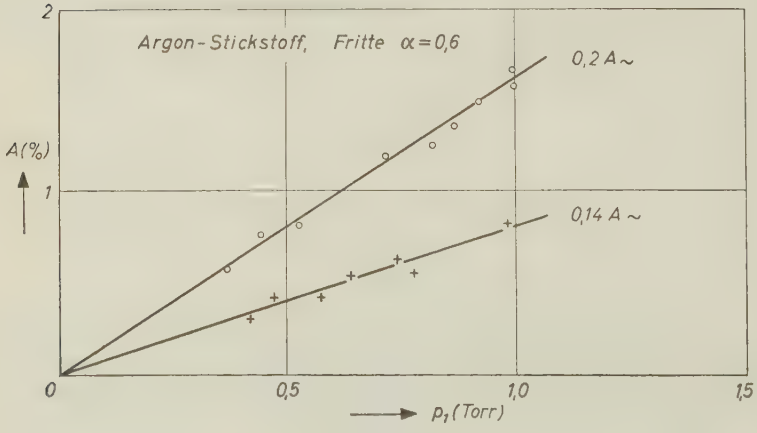


Abb. 7b

vom Druck linear, von der Stromstärke quadratisch abhängig, der Stickstoffkonzentration α war sie annähernd proportional. Die Ergebnisse bei Wandvergiftung sind in Abb. 7c dargestellt.

Der relative Fehler beträgt bei den Messungen der Druckdifferenz $\pm 1\%$, des Absolutdruckes $\pm 1\%$, der Stromstärke $\pm 1{,}5\%$ und der Stickstoffkonzentration $\pm 0{,}5\%$, so daß sich ein Gesamtfehler von

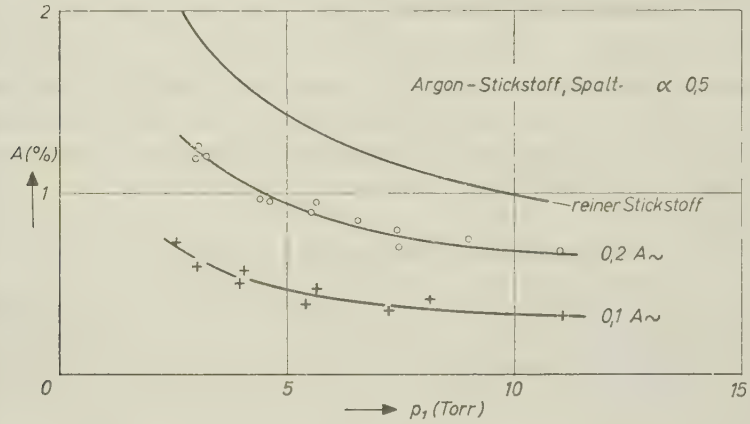


Abb. 7c

Abb. 7a bis 7c. Stickstoff-Argon-Mischungen. a) Wandrekombination (Abhängigkeit der Atomkonzentration von Druck und Mischungsverhältnis). b) Wandrekombination (Abhängigkeit der Atomkonzentration von Druck und Stromstärke). c) Volumenrekombination (Abhängigkeit der Atomkonzentration von Druck und Stromstärke)

$\pm 4\%$ ergab. Innerhalb dieser Genauigkeit waren alle Meßergebnisse reproduzierbar, auch wenn die Messungen an verschiedenen Tagen stattfanden.

Im Falle der Wandrekombination ist die Zahl der pro Zeiteinheit vernichteten Atome ihrem Partialdruck p_N proportional.

Da bei Helium-Stickstoffgemischen $p_N = A p_1 \sim \alpha^2 p_1^2 I^2$,
bei Krypton-Stickstoffgemischen $p_N = A p_1 \sim \alpha(1-\alpha)\, p_1^2 I$
und bei Argon-Stickstoffgemischen $p_N = A p_1 \sim \alpha p_1^2 I^2$,
wie sich aus den Messungen ergab, müssen diese Größen der Zahl der pro Zeiteinheit gebildeten Atome proportional sein.

Die Vernichtung der Atome im Falle der Volumenrekombination ist proportional zu $p_N^2(p_1 - p_N)$ oder, da bei kleinen Atomkonzentrationen p_N gegenüber p_1 vernachlässigt werden kann, proportional

zu $p_N^2\, p_1$. Bei Berücksichtigung der rechten Seiten obiger Gleichungen errechnet man mit Volumenrekombination

$$A \sim \alpha I/\sqrt{p_1}$$

für Helium-Stickstoffgemische,

$$A \sim \sqrt{\alpha(1-\alpha)\, I/p_1}$$

für Krypton-Stickstoffgemische und

$$A \sim I\sqrt{\alpha}/p_1$$

für Argon-Stickstoffgemische. Ein Vergleich der bei Volumen- und Wandrekombination erhaltenen Ergebnisse (insbesondere der unterschiedlichen Druck- und Stromstärkeabhängigkeiten) zeigt, daß diese Beziehungen angenähert erfüllt sind.

Diskussion und Deutung der Ergebnisse

Wird der Stickstoffentladung ein Edelgas mit höherer Ionisierungsspannung (Helium oder Neon) zugesetzt, so wird der Ionenstrom bis zu kleinen Stickstoffkonzentrationen weiterhin überwiegend aus Stickstoffionen bestehen. Setzt man dagegen der Stickstoffentladung ein Edelgas mit geringerer Ionisierungsspannung (Krypton, Xenon) zu, so wird der Anteil der Edelgasionen an der Gesamtkonzentration weitaus höher sein, als der der Stickstoffionen. Falls die Erzeugung von Stickstoffatomen in überwiegendem Maße durch Stickstoffionen bewirkt wird, muß bei Krypton- oder Xenonzusatz die Atomkonzentration sinken.

Da die Messungen diese Abhängigkeiten zeigen, sind aus der großen Zahl von energetisch möglichen Reaktionen der Atombildung diejenigen auszuwählen, an denen Ionen beteiligt sind. Die zusätzliche Forderung nach Ladungserhaltung wird nur von den Prozessen

I.	$N_2^+ + e^-$	$\rightarrow 2N$
II.	$N_2^+ + e^- + N_2$	$\rightarrow 2N + N_2$
III.	$N_2^+ + N_2^-$	$\rightarrow 2N + N_2$
IV.	$N_2^+ + N_2(\alpha^1\Pi_g)$	$\rightarrow N + N^+ + N_2(X^1\Sigma_g^+)$

erfüllt. Während die ersten drei Prozesse die Rekombination von N_2^+-Ionen beschreiben, wird beim vierten Prozeß dem N_2^+-Ion die Energie eines metastabilen Moleküls im $a^1\Pi_g$-Zustand (8,55 eV) übertragen oder umgekehrt. Diese Energie reicht aus, um das entstehende

instabile Ion in ein Atom und ein Atomion zu dissoziieren. Da die Stabilität der N_2^--Ionen gering ist, kann der Prozeß III nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die Ionenreaktion II kann auch an der Wand stattfinden, wobei zunächst entweder ein N_2^+-Ion adsorbiert wird, das sich mit einem auftreffenden Elektron vereinigt und ein in der Nähe befindliches N_2-Molekül dissoziiert, oder ein Elektron mit einem an der Wand adsorbierten N_2-Molekül ein N_2^--Ion bildet, das dann mit einem auftreffenden N_2^+-Ion rekombiniert. Da dieser Vorgang von der Zahl der auf der Wand befindlichen N_2-Moleküle abhängt, muß er gesondert behandelt werden:

IIa. $$N^+ + e^- + N_2(w) \rightarrow N_2 + 2N\,.$$

Die Neubildung von N_2^+-Ionen durch Stoßionisation ist der Zahl von N_2-Molekülen n_{N_2} pro cm³ und der mittleren Elektronendichte $\bar{n}_e$ (d. h. dem Längsstrom I) proportional und hängt von der mittleren Geschwindigkeit der Elektronen ab. Diese Abhängigkeit läßt sich durch Einführung einer Exponentialfunktion berücksichtigen, da für die Translationsenergie der Elektronen eine Maxwellverteilung besteht, deren Maximum weit unterhalb der Ionisierungsenergie liegt. Die Vernichtung von Ionen an der Wand ist der Ionendichte $\bar{n}_{N_2^+}$ selbst proportional, so daß für den Fall stationärer Ionendichte gilt

$$\bar{n}_{N_2^+} = K \cdot n_{N_2} \bar{n}_e \exp\left(-\frac{e U_i}{k T_e}\right) \tag{1}$$

(U_i = Ionisierungsenergie, T_e = Elektronentemperatur, k = Boltzmann-Konstante, e = Elementarladung).

Da der Anteil von Atomionen an der gesamten Ionendichte gering ist, soll er unberücksichtigt bleiben.

Wie die Messungen ergaben, ist in reinem Stickstoff und in Stickstoff-Heliumentladungen

$$p_N \sim \alpha^2 p_1^2 I = p_{N_2}^2 I^2, \quad \text{d. h. } n_N \sim n_{N_2}^2 \bar{n}_e^2.$$

Die rechte Seite dieser Gleichungen ist der Anzahl der pro Zeiteinheit gebildeten Atome proportional. Unter Berücksichtigung der Gleichung (1) gelten für die Erzeugung der Atome nach den einzelnen Prozessen folgende Proportionalitäten:

I. $$\frac{dn_N}{dt} \sim \bar{n}_{N_2^+} \bar{n}_e = k n_{N_2} \bar{n}_e^2 \exp\left(-\frac{e U_i}{k T_e}\right)$$

II. $$\frac{dn_N}{dt} \sim \bar{n}_{N_2^+} n_{N_2} \bar{n}_e = k n_{N_2}^2 \bar{n}_e^2 \exp\left(-\frac{e U_i}{k T_e}\right).$$

Da die Belegungsdichte der Wand mit N_2-Molekülen dem N_2-Partialdruck proportional ist, gilt für

IIa. $$\frac{dn_N}{dt} \sim \bar{n}_{N_2^+} \bar{n}_e n_{N_2(w)} = K k_1 n_{N_2}^2 \bar{n}_e^2 \exp\left(-\frac{e U_i}{k T_e}\right).$$

Berücksichtigt man ferner, daß metastabile Teilchen ihre Energie größtenteils an die Wand abgeben und daher wie Ionen zu behandeln sind, so gilt schließlich

IV. $$\frac{dn_N}{dt} \sim \bar{n}_{N_2^+} \bar{n}_{N_2^*} = K \cdot k_2 n_{N_2}^2 \bar{n}_e^2 \exp\left(-\frac{e(U_i + U_a)}{kTe}\right),$$

wobei U_a die Anregungsenergie des metastabilen Moleküls bedeutet.

Der erste Prozeß ist auszuschließen, da er die gemessene Druckanhängigkeit nicht richtig wiedergibt. Die Zahl der nach den Prozessen II und IV gebildeten Atome wurde abgeschätzt, eine Entscheidung war jedoch nicht möglich, da die errechneten Werte in derselben Größenordnung lagen[15].

Die bei Wandrekombination gemessenen Absolutwerte der Atomkonzentration werden bei höheren Drucken größer als bei Volumenrekombination. Dies ist nur möglich, wenn die zur Bildung von Atomen führenden Prozesse in beiden Fällen verschieden und die Zahl der bei unvergifteter Wand erzeugten Atome um ein Vielfaches größer ist als bei Wandvergiftung. Der Prozeß IIa muß daher eine wesentliche Rolle spielen. Die Belegung der Wand mit einem Vergiftungsmittel muß die Adsorption der N_2-Moleküle zurückdrängen und den Prozeß IIa verhindern. Da ältere Ansichten über die Wandvergiftung sich mit den in den letzten Jahren gewonnenen Kenntnissen des Adsorptionsvorganges nicht ohne weiteres vereinbaren lassen und neue Theorien noch nicht entwickelt worden sind, können weitergehende Aussagen über den Prozeß IIa nicht gemacht werden.

Da Argon die gleiche Ionisierungsenergie (15,7 eV) besitzt wie Stickstoff, sollten Argonionen bei ihrer Rekombination im Dreierstoß nach

V. $$A^+ + e^- + N_2 \rightarrow A + 2N,$$

Va. $$A^+ + e^- + N_2(w) \rightarrow A + 2N$$

oder bei Energieübertragung auf metastabile Stickstoffmoleküle nach

VI. $$A^+ + N_2(a\,{}^1\pi_g) \rightarrow A + N + N^+$$

[15] P. Warneck, Dissertation, Bonn 1956.

ebenfalls Stickstoffmoleküle dissoziieren. Für die Zahl der auf diese Weise entstehenden Atome gelten folgende Proportionalitäten:

V. $$\frac{dn_N}{dt} \sim \overline{n}_{A^+}\,\overline{n}_e\,n_{N_2} = K_1\,n_A\,n_{N_2}\,\overline{n}_e{}^2 \exp\left(-\frac{e\,U_i}{k\,T_e}\right)$$

Va. $$\frac{dn_N}{dt} \sim \overline{n}_{A^+}\,\overline{n}_e\,n_{N_2}(w) = K_1 k_1\,n_A\,n_{N_2}\,\overline{n}_e{}^2 \exp\left(-\frac{e\,U_i}{k\,T_e}\right)$$

VI. $$\frac{dn_N}{dt} \sim \overline{n}_{A^+}\,\overline{n}_{N_2^+} = K_1 k_2\,n_A\,n_{N_2}\,\overline{n}_e{}^2 \exp\left(-\frac{e\,(U_i+U_a)}{k\,T_e}\right).$$

In Argon-Stickstoffgemischen werden Argonionen in gleichem Maße an der Gesamtionendichte beteiligt sein wie Stickstoffionen. Die Zahl der pro Sekunde erzeugten Stickstoffatome ist daher der Summe der Prozesse II und V, IIa und Va oder IV und VI proportional, z. B.

II. +V. $$\frac{dn_N}{dt} \sim (K\,n_{N_2}^2\,\overline{n}_e{}^2 + \varkappa K_1\,n_A\,n_{N_2}\,\overline{n}_e{}^2) \exp\left(-\frac{e\,U_i}{k\,T_e}\right),$$

wobei U_i (Argon) $\approx U_i$ (Stickstoff) gesetzt wurde. Für die Prozesse IIa + Va und IV + VI gilt entsprechendes. Der Faktor $\varkappa$ berücksichtigt, daß die Stoßausbeute des fünften Prozesses die des zweiten übersteigen kann, d. h. es gilt $\beta_V = \varkappa \cdot \beta_{II}$. Der Wirkungsquerschnitt des Argons ist für Elektronen von 15,5 eV Energie etwa doppelt so groß wie der des Stickstoffs. Ferner ist die Diffusionsgeschwindigkeit für Argonionen zur Wand ihrer größeren Masse wegen um den Faktor 1,2 kleiner als für N_2^+-Ionen, so daß insgesamt $K_1 \approx 2{,}4\,K$. Führt man statt der Teilchenzahlen die entsprechenden Partialdrucke und die Stickstoffkonzentration α ein, so gilt

$$\begin{aligned}\frac{dp_N}{dt} &\sim K\alpha^2 p_1{}^2 I^2 + \varkappa K_1\,\alpha(1-\alpha)\,p_1{}^2 I^2 \\ &= \alpha p_1{}^2 I^2 (K\cdot\alpha + \varkappa K_1(1-\alpha)).\end{aligned}$$

Wie die Versuche ergaben, ist die Zahl der pro Zeiteinheit gebildeten Atome proportional zu $\alpha p_1{}^2 I^2$, d. h.

$$K\alpha - \varkappa K_1\alpha = 0, \quad K \approx \varkappa K_1 \quad \text{und} \quad \varkappa \approx 0{,}4.$$

Die Prozesse V, Va oder VI finden also statt, wenn auch mit geringerer Häufigkeit als die entsprechenden Prozesse II, IIa oder IV.

Bei den Versuchen mit Kryptonzusatz war die Atomkonzentration der Stromstärke proportional. Dies schließt den zu V analogen Prozeß

VII. $$Kr^+ + e^- + N_2 \rightarrow Kr + 2N$$

aus. Andererseits weist die Proportionalität der Atomkonzentration mit $\alpha(1-\alpha)$ darauf hin, daß an der Atombildungsreaktion sowohl ein Kryptonatom als auch ein Stickstoffmolekül teilnehmen. Die Teilnahme von Kryptonionen, Stickstoffionen oder metastabilen Stickstoffmolekülen ist auszuschließen, da entweder die zur Verfügung stehende Energie nicht ausreicht oder die Forderung nach Ladungserhaltung nicht erfüllt ist. Die Zahl der in diesem Falle pro Zeiteinheit gebildeten Atome ist, wie die Versuche ergaben,

$$\frac{dp_N}{dt} \sim \alpha(1-\alpha)\, p_1^2\, I$$

oder

$$\frac{dn_N}{dt} \sim n_{N_2}\, n_{Kr}\, \overline{n}_e\,.$$

Mit diesen Gleichungen sind nur die Prozesse

VIII. $$Kr^* + N_2 \rightarrow Kr + 2N$$

oder

VIIIa. $$Kr^* + N_2(w) \rightarrow Kr + 2N$$

vereinbar, bei denen einem Stickstoffmolekül im Grundzustand die Energie eines metastabilen Kryptonatoms übertragen wird. Krypton besitzt die beiden metastabilen Zustände ^3P und ^1S mit den Energien 9,91 und 13,3 eV. Rechnet man vom Grundterm aus, so weist das Termschema des Stickstoffmoleküls gerade bei diesen Energien Prädissoziationsstellen auf, von denen die eine dem Ausgangsterm $C\,^3\pi_u$ des zweiten positiven Bandensystems angehört und von Buettenbender und Herzberg[16] untersucht wurde. Oberhalb des Schwingungsniveaus $v = 4$ werden keine Banden mehr beobachtet. Die Prädissoziation ist also ziemlich stark[17]. Die zweite bei 9,8 eV liegende und von van der Ziel[18] untersuchte Prädissoziation gehört dem $B\,^3\pi_g$-Term an, von dem das erste positive Bandensystem ausgeht. Sie wird der Störung durch den $^5\Sigma_g$-Term zugeschrieben[19] und ist, da sie einen Spinwechsel erfordert, relativ schwach. Das mit dem Spinwechsel verbundene Übergangsverbot kann durch starke Felder aufgehoben werden, die durch zufällig in der Nähe befindliche Atome oder Moleküle induziert werden. Ein solches Feld kann von dem energieüber-

[16] G. Buettenbender und G. Herzberg, Ann. Physique **21** (1935) 577.
[17] J. Kaplan, Physic. Rev. **37** (1931) 1406.
[18] A. van der Ziel, Physica **1** (1934) 353.
[19] A. G. Gaydon, Dissociation energies, London 1953.

tragenden Kryptonatom selbst erzeugt werden. Welches von den beiden metastabilen Kryptonatomen die Dissoziation veranlaßt, läßt sich nicht entscheiden. Wahrscheinlich liegt eine Energieresonanz vor, da analoge Prozesse weder bei Xenon- noch Argonzusatz auftreten.

Bei der Dreierstoßrekombination von Krypton- und Xenonionen entstehen keine Atome; dies läßt vermuten, daß die Atombildung, wie sie bei Anwesenheit von Stickstoff- und Argonionen beobachtet wird, ebenfalls auf einer Energieresonanz beruht.

Die Durchführung dieser Arbeit wurde durch Mittel des Geophysics Research Directorate, Air Force Cambridge Research Center, ermöglicht, dem wir auch an dieser Stelle danken möchten.

Institut für physikalische Chemie der Universität Bonn

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 10, S. 340—342 (1957)

Kurze Mitteilung

Untersuchung eines *Cu-Ni*-Katalysators durch Elektronenbeugung

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 22. 1. 57)

Aus Beugungsversuchen von Elektronenstrahlen mit verschiedenem Durchdringungsvermögen (λ zwischen 0,02 und 0,05 AE) an *Cu-Ni*-Katalysatoren (10 Atom-% *Ni*) geht hervor, daß sich an der Oberfläche nickelreichere Mischkristalle neben Nickel- und Kupferkristallen befinden, während im Inneren des Katalysatorkornes Kupfer- bzw. kupferreichere Kristalle festzustellen sind.

Die Beugung von Elektronenstrahlen verschiedener Wellenlänge (0,02 –0,05 AE) eignet sich zur Untersuchung eines festen pulverförmigen Katalysators[1]. Ein Beugungsbild mit harten Elektronen ($\lambda \approx 0{,}02$ AE) gibt Auskunft über den Zustand im Inneren der Katalysatorkörner (etwa 0,5 μ), da schnelle Elektronen sie zu durchdringen vermögen. Weichere Elektronen hingegen ($\lambda \approx 0{,}05$ AE) streifen nur die Oberfläche der Körner, so daß ihr Beugungsbild den Oberflächenzustand darstellt. Das Durchdringungsvermögen der Elektronenstrahlen hängt von ihrer Beschleunigungsspannung V ab; ist V größer als 150 kV, so ist das Durchdringungsvermögen proportional zu V^2. Bei einer Spannung von etwa 50 kV ist es proportional zu $\sqrt{V^2}$.

Als Versuchsprobe diente ein Hydrierungskatalysator aus 90 Atom-% *Cu* und 10 Atom-% *Ni*[3]. In Abb. 1a und 1b werden zwei typische Beugungsbilder wiedergegeben. 1a wurde mit härteren und 1b mit weicheren Elektronen erhalten (Wellenlängen $\lambda = 0{,}0266$ bzw. 0,0492 AE; Beschleunigungsspannungen V = 170 bzw. 60 kV).

[1] S. Yamaguchi, Z. physik. Chem. Neue Folge **7** (1956) 115.

[2] G. Möllenstedt, Nachr. Wiss. Göttingen (No. 1) 83 (1946); S. G. Ellis, J. appl. Physics **23** (1952) 1024; S. Yamaguchi, J. appl. Physics **25** (1954) 811.

[3] Der Katalysator wurde von Prof. T. Takeuchi (Toyama-Universität, Japan) folgendermaßen hergestellt: Eine Lösung von $Cu(NO_3)_2$ und $Ni(NO_3)_2$ (Atomverhältnis *Cu* zu *Ni* wie 9 : 1) wurde getrocknet und kalziniert und das Gemisch der Oxyde mit Wasserstoff bei 200 °C reduziert.

Als Eichsubstanzen wurden Goldfilm, Kupfer- und Nickeloxyd-Pulver benutzt.

Alle beobachteten Diagramme waren charakteristisch für ein kubischflächenzentriertes Gitter. Die Gitterkonstanten, die sowohl mit harter als auch mit weicher Strahlung bestimmt wurden, zeigten einen deutlichen Gang in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Abb. 2). Daraus

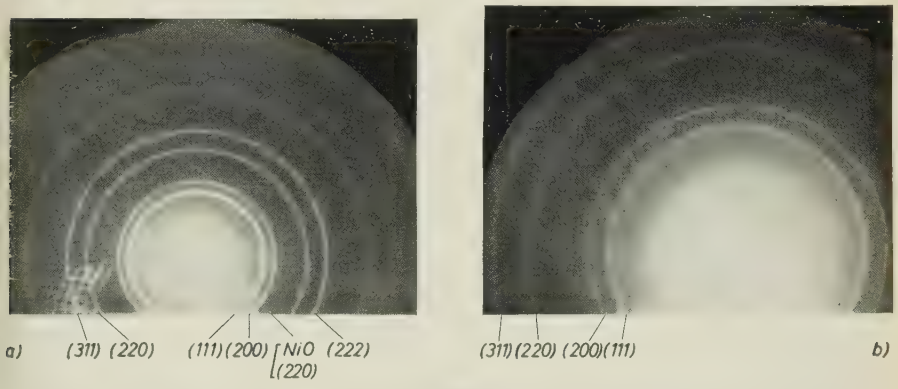


Abb. 1. Beugungsbilder des kubisch-flächenzentrierten Gitters eines mischkristallinen *Cu-Ni*-Katalysators. Wellenlängen: a) $\lambda = 0{,}0266$ AE; b) $\lambda = 0{,}0492$ AE
Kameralänge: 495 mm. Positive in ca. eineinhalbfacher Vergrößerung

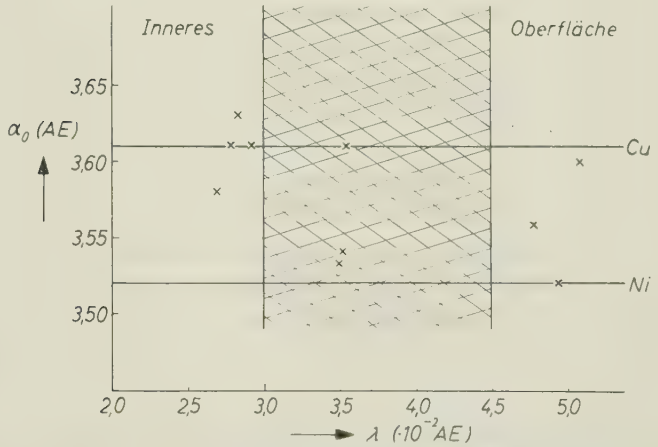


Abb. 2. Gemessene Gitterkonstanten a_0 des *Cu-Ni*-Katalysators in Abhängigkeit von der eingestrahlten Wellenlänge. Die Gitterkonstanten des reinen *Cu* und *Ni* betragen 3,61 bzw. 3,52 AE. Die kürzeren Wellenlängen charakterisieren das Korninnere, die längeren die Oberfläche

ist ersichtlich, daß sich in den Katalysatorkörnern Mischkristalle mit verschiedenen Konzentrationen bilden. Bei den Messungen mit harten Strahlen stimmen die Gitterkonstanten gut überein mit der des Kupfers ($a_0 = 3{,}61$ AE). Die Beugungsbilder der weichen Strahlen andererseits weisen auf das Vorhandensein von nickelreicheren Mischkristallen neben Nickel- und Kupferkristallen in der Oberfläche hin.

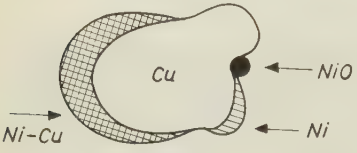


Abb. 3. Modell des *Cu-Ni*-Katalysators. An der Oberfläche besteht Koexistenz zwischen Mischkristallen, Kupfer und Nickel

Ein Modell des untersuchten *Cu-Ni*-Katalysators zeigt Abb. 3. An der Oberfläche bestehen nebeneinander Kupfer, Nickel und *Ni-Cu*-Mischkristalle mit annähernd kontinuierlichem Konzentrationsgefälle. Das *NiO*, das sich durch einige schwache Ringe auf Abb. 1 zu erkennen gibt, scheint durch eine galvanische Wechselwirkung zwischen Kupfer und Nickel an der Luft entstanden zu sein[4]. Im Inneren der einzelnen Katalysatorteilchen ist die Konzentration des Kupfers stets größer als an der Oberfläche. Die Konzentrationen der Mischkristalle sind nach den Interpolationsverfahren anzusetzen, die auch bei der Untersuchung der Diffusion angewendet werden[5].

Shigeto Yamaguchi

Aus dem Scientific Research Institute, Ltd. 31 Kamifuji (Hongo), Tokyo (Japan)

[4] Y. Urushibara, S. Yamaguchi und M. Kobayashi, Bull. chem. Soc. Japan **29** (1956) 815.

[5] Vgl. W. Jost, Z. physik. Chem. Abt. B **21** (1933) 158.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 10, S. 343—346 (1957)

Kurze Mitteilung

Parawasserstoff-Umwandlung an Mangandicyclopentadienyl bei Zimmertemperatur und −77 °C

(Eingegangen am 11. 2. 57)

Im Anschluß an die Untersuchungen von G.-M. Schwab und J. Voitländer[1] über die Parawasserstoff-Umwandlung der Dicyclopentadienyl-Verbindungen der Übergangsmetalle konnten wir nun auch die noch fehlende Manganverbindung aus dieser Reihe untersuchen.

Die Herstellung der Substanz erfolgte nach der Vorschrift aus der Doktorarbeit von T. H. Jira, München[2]. Im Gegensatz zu den übrigen Dicyclopentadienyl-Verbindungen der Übergangsmetalle ist $Mn(C_5H_5)_2$ nicht in Benzol und den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich, sondern nur in Pyridin und Tetrahydrofuran. Wir arbeiteten in letzterem Medium, um einen großen Temperaturbereich zur Untersuchung zur Verfügung zu haben. Die in einem Schlenkrohr unter Stickstoff aufbewahrte Substanz wurde im Stickstoffgegenstrom in Tetrahydrofuran gelöst, das vorher zweimal mit Ätznatron getrocknet und mit Lithiumaluminiumhydrid gereinigt worden war. So behandeltes Tetrahydrofuran ist mit Sicherheit frei von Peroxyden und Wasser, die auf $Mn(C_5H_5)_2$ zersetzend einwirken könnten. Die Substanz war etwas mit $Mg(C_5H_5)_2$ verunreinigt. Dies beeinträchtigte jedoch unsere Untersuchung nicht, da diese Störsubstanz diamagnetisch ist[1]. Wegen der äußerst starken Luftempfindlichkeit und der Verunreinigung mit $Mg(C_5H_5)_2$ wurde auf eine Kontrolle der Konzentration durch Einwaage verzichtet. Die Konzentration wurde nach der Messung manganometrisch nach vorhergehendem Pyrosulfataufschluß bestimmt.

Im Gegensatz zu den rein kovalenten Dicyclopentadienylen der bisher untersuchten Übergangsmetalle zeigt $Mn(C_5H_5)_2$ mit steigender

[1] Z. phys. Chem. Neue Folge **3** (1955) 341.

[2] Für die Herstellung sind wir Herrn Prof. Lux und Herrn Dr. Hoffmeister zu Dank verpflichtet.

Temperatur mehr und mehr ionogene Eigenschaften[3]. Aus diesem Grunde vermag $Mn(C_5H_5)_2$ ähnlich wie die Alkali- und Erdalkali-Dicyclopentadienyle in stark polaren Lösungsmitteln in Ionen zu dissoziieren, wie sich aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit ergab[4]. Setzt man vollständige Dissoziation voraus, so haben wir die gleichen Verhältnisse wie bei einer wäßrigen $MnSO_4$-Lösung, nur mit dem Unterschied, daß hier das Mn^{++}-Ion von einer Solvathülle aus Tetrahydrofuran umgeben ist. Es war deshalb zu erwarten, daß $Mn(C_5H_5)_2$, in Tetrahydrofuran gelöst, mit der Geschwindigkeitskonstante für 5 ungepaarte Elektronen wie das Mn^{++}-Ion umwandelt.

Neben den in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellten Versuchen wurde deshalb zum Vergleich in besonderen Versuchen die Parawasserstoff-Umwandlung einer wäßrigen $MnSO_4$-Lösung bestimmt.

Probe	I				II	III	
Versuch-Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Zeit (Stunden)	7,75	19,5	24	32,5	41	12,7	19,3
w_0	56,4	56,3	56,3	56,5	57,3	51,8	52
w	42,4	28,9	45,8	43,3	42,7	27,8	20,5
$10^2 k$ (Std^{-1})	1,6	1,5	0,37	0,36	0,31	2,1	2,1
$v_{Flüssigkeit}$	102	97	92	91	85	80,5	78
v_{Birne}	191	191	190	191	191	191	191
Mittl. Temp.	20	22	−77	−77	−77	22,5	23
β	0,066[5]	0,068	0,021[6]	0,021	0,021	0,0675	0,068
$10^2\,(a \cdot c + b)$	22,7	22,7	19,3	19,0	18,8	45,4	46,7
$10^2 b$	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6
c ($m\,Mol^{-1}$)	0,59	0,62	0,66	0,66	0,69	1,64	1,69
$10^2 a \left(\frac{m\,Mol^{-1}}{Std.}\right)$	22,1	21	14,8	14,2	13,3	21,9	22

Mittelwert bei Zimmertemperatur: $10^2 a = 21{,}8$
Mittelwert bei −77 °C: $10^2 a = 14{,}1$.

Die Werte von $10^2 a = 21{,}8$ für $Mn(C_5H_5)_2$ und $10^2 a = 20{,}4$ für $MnSO_4$ liegen innerhalb der Fehlergrenze genügend genau beisammen, um dasselbe Ergebnis auszudrücken. Der Einfluß der geringeren

[3] E. O. Fischer und H. Leipfinger, Z. Naturforsch. **10 b** (1955) 353.

[4] L. Friedmann, A. P. Irsa und G. Wilkinson, J. Amer. chem. Soc. **77** (1950) 3690.

[5] Dieser Wert wurde von Möller im Dept. of Chem., University of Southern California, Los Angeles 7, gemessen.

[6] Siehe A. Bäumel, Dissertation Universität München (1956).

Solvathülle läßt übrigens eine erhöhte Umwandlung durch die Mn^{++}-Ionen in Tetrahydrofuran gegenüber denen in Wasser erwarten. Damit ist zusammen mit der festgestellten elektrischen Leitfähigkeit gezeigt, daß $Mn(C_5H_5)_2$, in Tetrahydrofuran gelöst, bei Zimmertemperatur praktisch vollständig in Mn^{++}- und $C_5H_5^-$-Ionen dissoziiert vorliegt.

Als spezifische Geschwindigkeitskonstante bei —77 °C ergibt sich der Mittelwert $10^2 a = 14{,}1\ \mathrm{mMol^{-1} \cdot l \cdot Std^{-1}}$. Dieses Ergebnis ist zunächst mit Vorbehalt zu betrachten; denn beim Übergang von Zimmertemperatur zu — 77 °C vollziehen sich eine Reihe von Vorgängen, die die p-Wasserstoff-Umwandlung ändern können, ohne direkt von einer Änderung der paramagnetischen Substanz herzurühren.

Da die Ionen-Dipol-Wechselwirkung zwischen den in der Lösung vorhandenen Mn^{++}-Ionen und Tetrahydrofuran-Molekeln von der Temperatur unabhängig ist, die ihr entgegenwirkende thermische Energie der Bewegung aber beim Übergang zu tieferen Temperaturen abnimmt, wird der Radius der Solvathülle größer. Außerdem nimmt die kinetische Energie der gegen die Solvathülle stoßenden H_2-Molekel ab, wodurch beide Male eine Verminderung der Eindringtiefe in die Solvathülle bedingt wird. Alles in allem wird dadurch der Stoßabstand vergrößert. Da er in die Wignersche Formel[7]

$$k = \mathrm{const}\,\frac{\mu^2}{r^6}$$

in der 6. Potenz eingeht, kann sich eine Änderung des Stoßabstandes sehr stark auf die Geschwindigkeitskonstante auswirken. Die sich einstellende Abnahme von $10^2 a = 21{,}8$ bei Zimmertemperatur auf $10^2 a = 14{,}1$ bei —77 °C muß deshalb bis zu einem gewissen Grad auf eine Vergrößerung des Stoßabstandes zurückgeführt werden.

Da auch die Stoßzahl mit der Temperatur abnimmt, ist schon deshalb die spezifische Geschwindigkeitskonstante um 20 % kleiner.

Ein weiterer Vorgang, auf dem die Verminderung der spezifischen Geschwindigkeitskonstante beruhen könnte, ist die Abnahme des Dissoziationsgrades bei tieferen Temperaturen. Wenn wirklich ein gewisser Teil der dissoziierten Ionen bei —77 °C zu undissoziierten Molekeln zusammentritt, so darf doch damit gerechnet werden, daß die Bindung in der Molekel unter dem Einfluß des stark polaren Lösungsmittels keinen wesentlichen kovalenten Anteil besitzt. Demnach sind wir der Auffassung, daß die geringere spezifische Geschwindigkeits-

[7] E. Wigner, Z. physik. Chem., Abt. B **23** (1933) 28.

konstante bei —77 °C hauptsächlich durch den größeren Stoßabstand und durch die geringere Stoßzahl bedingt ist.

Da sich $Mn(C_5H_5)_2$ nur mehr in dem ebenfalls stark polaren Lösungsmittel Pyridin löst, in dem ähnliche Verhältnisse wie in Tetrahydrofuran vorliegen, ist die p-Wasserstoff-Untersuchung an $Mn(C_5H_5)_2$ nicht in der Lage, klare Aussagen über die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments von $Mn(C_5H_5)_2$ im gelösten Zustande zu machen. Was man bei Zimmertemperatur und im wesentlichen auch bei —77 °C mißt, ist die p-Wasserstoff-Umwandlung des mit einer Solvathülle aus Tetrahydrofuran oder Pyridin umgebenen Mn^{++}-Ions. Eine etwa auftretende Änderung der spezifischen Geschwindigkeitskonstante auf Grund einer Abnahme des magnetischen Momentes würde durch die gleichzeitige Zunahme des Radius der Solvathülle und die geringer werdende Stoßzahl überdeckt werden.

G.-M. Schwab, J. Voitländer und A. Bäumel

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

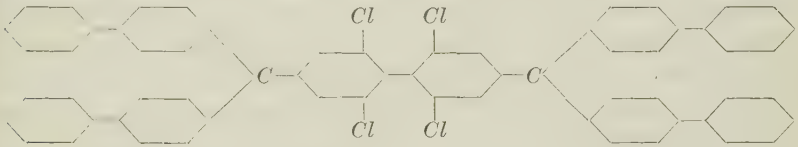
Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 10, S. 347–349 (1957)

Kurze Mitteilung

Zur Parawasserstoff-Umwandlung durch Biradikale[1]

(Eingegangen am 11. 2. 57)

Vor einiger Zeit haben G.-M. Schwab und J. Voitländer[2] durch Parawasserstoff-Untersuchungen gezeigt, daß das Kohlenstoffbiradikal 2·6 — 2′·6′-Tetrachlor-4·4′-bisdiphenylmethyl



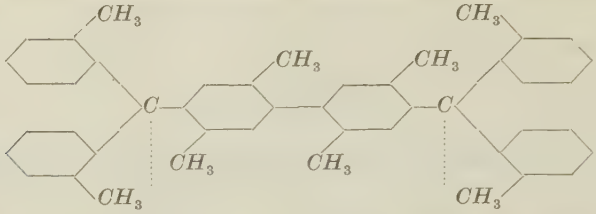
(I)

in benzolischer Lösung, den Erwartungen entsprechend, als 100%iges Biradikal vorliegt. Es lag dabei die Annahme zugrunde, daß ein echtes Biradikal, gemäß seinen zwei voneinander unabhängigen Radikalstellen, mit der doppelten Geschwindigkeitskonstante eines Monoradikals umwandelt.

Zu einem echten Radikal wird die obige Verbindung durch die 2·6 — 2′·6′-Tetrachlor-Substitution, die auf Grund sterischer Behinderung das koplanare Eindrehen der beiden Molekelhälften in die chinoide Struktur verhindert. Wie aus der Resonanztheorie bekannt ist, kann zwischen koplanaren Teilsystemen eines aromatischen Molekelkomplexes ein π-Elektronenaustausch stattfinden, der bei Biradikalen zur Spinabsättigung in den beiden Molekelhälften führt. Bei zunehmender Verdrehung der beiden Molekelhälften durch geeignete Substitution nimmt der π-Elektronenaustausch ab und ist bei Senkrechtstellung völlig unterbunden. Die beiden Molekelhälften liegen dann unabhängig voneinander vor. Nach Messungen mit der magnetischen Waage und der Parawasserstoffmethode liegt dieser Fall der (zumindest annähernden) Senkrechtstellung der beiden Molekelhälften in dem angeführten Biradikal vor.

[1] VII. Mitteilung „Über die Einwirkung freier Radikale auf Parawasserstoff".
[2] Naturwissenschaften **40** (1953) 439.

Neuerdings wurde uns nun von Herrn W. Theilacker dankenswerterweise ein Biradikal gleichen Typus mit der Konstitution



(II)

zur Untersuchung zur Verfügung gestellt. Ausgangssubstanz war eine unter reinstem Stickstoff hergestellte benzolische Dichlorid-Lösung von bekannter Konzentration. Daraus wurde durch 48stündiges Schütteln mit Quecksilberüberschuß bei abgedunkelter Schüttelbirne das intensiv violett aussehende Radikal freigesetzt. Die weitere Untersuchung erfolgte grundsätzlich nach der von G.-M. Schwab und E. Agallidis[3] eingeführten Arbeitsweise. Um jedoch temperaturabhängige Untersuchungen durchführen zu können, wurde die bisher angewandte Schüttelmethode durch ein Umpumpverfahren ersetzt. Von den bisher gebräuchlichen Wärmeleitfähigkeitszellen aus Glas gingen wir zu einer Kupferzelle über[4].

Die Ergebnisse dreier Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Die Bedeutung der Symbole ist aus [5, 6] ersichtlich.

Versuchs-Nr.	1	2	3
Zeit (Std.)	10	19	10,5
Δw_0	57,3	57,4	57,5
Δw	42,2	33,2	42,6
$10^2 k$ (Std.$^{-1}$)	1,33	1,25	1,24
$v_{Flüssigkeit}$	80,5	78,3	76,7
v_{Birne}	190	190	190
Mittl. Temp.	21	18	21
β	0,068	0,066	0,068
$10^2 \cdot (a \cdot c + b)$	27,9	28,3	28,2
$10^2 b$ (Std.$^{-1}$)	4,16	4,16	4,16
c (mMol $\cdot$ l^{-1})	4,2	4,34	4,43
$10^2 a$ (mMol^{-1} $\cdot$ l $\cdot$ Std.$^{-1}$)	5,6	5,6	5,4

[3] Z. physik. Chem., Abt. B **41** (1938) 59.

[4] Der Plan für diese Zelle wurde uns freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. Becker vom Physikalischen Institut der Universität Marburg überlassen.

[5] G.-M. Schwab und N. Agliardi, Ber. dtsch. chem. Ges. **73** (1940) 95.

[6] G.-M. Schwab und E. Schwab-Agallidis, Naturwissenschaften **28** (1940) 412.

Als spezifische Geschwindigkeitskonstante für ein Biradikal wurde bisher $10^2a = 5{,}2$, der doppelte Wert eines Monoradikals, eingesetzt. Demgegenüber ist der erhaltene Mittelwert von $10^2a = 5{,}5$ um 6% zu hoch. Bedenkt man aber, daß die spezifische Geschwindigkeitskonstante für ein Biradikal höchstens auf $\pm 0{,}2$ genau angegeben werden kann und unserem Mittelwert (allerdings im ungünstigsten Fall) ein Fehler von $\pm 0{,}3$ anhaftet, so sieht man, daß unser Meßergebnis innerhalb der Fehlergrenze das Vorliegen eines 100%igen Biradikals aufzeigt. Dieser Befund steht mit dem mit der magnetischen Waage erhaltenen Ergebnis[7] in voller Übereinstimmung. Daraus kann geschlossen werden, daß die $2\cdot5-2'\cdot5'$-Tetramethyl-Substitution in II ebenso wirkungsvoll in bezug auf Verdrehung der beiden Molekülhälften gegeneinander sein muß wie die $2\cdot6-2'\cdot6'$-Tetrachlorsubstitution in I.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

G.-M. Schwab und A. Bäumel

[7] Privatmitteilung von W. Theilacker.

Buchbesprechung

Ion Exchange Technology. Von F. C. Nachod und J. Schubert. Academic Press Inc., Publishers, New York, 1956, 660 pp, illus., DM 69,30.

Wenn man den gewaltigen zahlenmäßigen Anstieg der Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Ionenaustauscher in Betracht zieht, so versteht man, warum schon wenige Jahre nach Erscheinen der ersten zusammenfassenden Werke über den Ionenaustausch, dieselben den heutigen Anforderungen nicht mehr genügen. Ein Beweis dafür ist das Erscheinen in kurzer Folge von drei neuen Büchern auf diesem Gebiet. Da die Ionenaustauscher in immer größerem Maße technische Anwendung finden, ist es sehr zu begrüßen, daß jetzt ein Werk geschaffen worden ist, das gerade dieses Anwendungsgebiet zu seinem Schwerpunkt gewählt hat.

Die Herausgeber hatten das Glück, über Autoren zu verfügen, die genaue praktische Kenntnis auf den von ihnen hier behandelten Gebieten besitzen. Mit einer Ausnahme behandelt das Buch die Technologie des Ionenaustausches so, wie man sie in den Vereinigten Staaten kennt. Es wird aber auch für den europäischen Leser ein außerordentlich instruktives und zuverlässiges Nachschlagewerk sein, obwohl dieser ihm geläufige Zitate hier manchmal vermissen wird.

Es werden zunächst die Grundlagen des Ionenaustausches beschrieben: so die Ionenaustauscherharze und ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften, die elektrochemischen Anwendungsmöglichkeiten sowie die Grundlage der Verfahrenstechnik des Ionenaustausches. Und was der Technologe sicher sehr begrüßen wird: das Buch enthält auch eine wirtschaftliche Betrachtung der Ionenaustauscherverfahren.

Der anwendungstechnische Teil wird in vier große Abschnitte eingeteilt: Der erste Teil beschreibt die Wasseraufbereitung, der zweite die Anwendung der Ionenaustauscherharze als Katalysatoren und in der Metallurgie, der dritte ihre Anwendung in der Radiochemie und der vierte ihre Anwendung bei organisch-chemischen Verfahren und bei der Herstellung pharmazeutischer und biologischer Produkte.

Es werden dabei nicht nur die erfolgreichen Ionenaustauschverfahren dargestellt, die bereits industrielle Anwendung gefunden haben, sondern auch Verfahren, die sich noch wenig durchgesetzt haben, die aber große technische Möglichkeiten in sich schließen.

Das Buch wird dem Technologen und Betriebsingenieur sowie -chemiker besonders dadurch wertvoll erscheinen, daß in ihm auch die Schwierigkeiten und der gesamte Problemkomplex beim Aufbau von Ionenaustauschverfahren aufgezeigt wird.

Dr. G. Manecke

Autorenregister von Band 10

Bäumel, A., s. Schwab, G.-M.

—, s. Schwab, G.-M., und Voitländer, J.

Böke, K., Die *K*-Kanten-Feinstruktur von Komplexen der Übergangselemente Chrom bis Zink (Teil I) 45.

—, Die *K*-Kanten-Feinstruktur von Komplexen der Übergangselemente Chrom bis Zink (Teil II) 59.

Boysen, M., s. Henglein, A., und Schnabel, W.

Bues, W., Raman-Spektren der Nitrate des Lithium, Natrium, Kalium und Silbers in der Schmelze 1.

Coenen, M., s. Lauerer, D., Pestemer, M., und Scheibe, G.

Franze, C., Untersuchung von Reaktionen in Verbrennungsgasen mittels einer Strömungsmethode 161.

Furlani, C., Absorptionsspektren magnetisch normaler *Ni*(II)-Komplexe 291.

Gerischer, H., und Krause, M., Eine Doppelimpuls-Methode zur Untersuchung sehr schneller Elektrodenreaktionen. (Kurze Mitteilung) 264.

Graf, L., und Klatte, H., Über eine Reaktionssteigerung an den Korngrenzen von Mischkristallen 306.

Groth, W., und Warneck, P., Bestimmung und Bildungsmechanismus von Atomkonzentrationen in Stickstoff- und Stickstoff-Edelgas-Glimmentladungen 323.

Helfferich, F., und Ocker, H. D., Ionenaustauschermembranen in bi-inoischen Systemen 213.

Henglein, A., Boysen, M. und Schnabel, W., Die Zersetzung des Polymethacrylsäuremethylesters in Lösung unter dem Einfluß von ^{60}Co-Gamma-Strahlen: Ein Beispiel für die Energie-Übertragung bei strahlenchemischen Reaktionen 137

Jost, W., Röck, H., Schröder, W., Sieg, L. und Wagner, H. Gg., Apparatur zur Messung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten bei Überdruck. (Kurze Mitteilung) 133.

Krause, M., s. Gerischer, H.

Lauerer, D., Coenen, M., Pestemer, M. und Scheibe, G., Änderung der Ultraviolett-Absorptionsspektren innermolekular polarisierter konjugierter Systeme (Merocyanine) durch Protonenaustausch mit Alkoholen als Lösungsmittel bei normaler und tiefer Temperatur 236.

Maier, W., und Rudolph, H. D., Bestimmung der Assoziations- und Dissoziationsgeschwindigkeiten von Benzoesäure in Tetrachlorkohlenstoff durch Ultraschallabsorptionsmessungen an verdünnten Lösungen 83.

Maier, W., Saupe, A. und Englert, A., Die in nahen UV gelegenen Elektronenübergänge des Azoxybenzols und einige seiner Paraderivate 273.

Ocker, H. D., s. Helfferich, F.

Oel, H. J., Diffusion von Ionen und Elektronen 165.

Pestemer, M., s. Lauerer, D., Coenen, M., und Scheibe, G.

Röck, H., s. Jost, W., Schröder, W., Sieg, L., und Wagner, H. Gg.

Rösinger, S., Dosismessung bei Röntgenstrahlen und schnellen Elektronen mit wäßriger Eisen-II-sulfatlösung 310.

Rudolph, H. D., und Maier, W.

Scheibe, G., s. Lauerer, D., Coenen, M., und Pestemer, M.

Schnabel, W., s. Henglein, A., und Boysen, M.

Schröder, W., s. Jost, W., Röck, H., Schröder, W., Sieg, L. und Wagner, H. Gg.

Schwab, G.-M., und Bäumel, A., Zur Parawasserstoff-Umwandlung durch Biradikale. (Kurze Mitteilung) 347.

—, Voitländer, J. und Bäumel, A., Parawasserstoff-Umwandlung an Mangandicyclopentadienyl bei Zimmertemperatur und — 77 °C. (Kurze Mitteilung) 343.

Sieg, L., s. Jost, W., Röck, H., Schröder, W., und Wagner, H. Gg.

Sparnaay, M. J., Zur Deutung der Hückel-Krafftschen Zusatzglieder in der Debye-Hückelschen Theorie der starken Elektrolyte 156.

Stauff, J., Beitrag zur Thermodynamik der Grenzflächenaktivität 24.

Suhrmann, R., und Wedler, G., Über den zeitlichen Verlauf der Chemisorption von Wasserdampf und Kohlendioxyd an aufgedampften, durchsichtigen Nickelfilmen 184.

Voitländer, J., s. Schwab, G.-M., und Bäumel, A.

Wagner, H. Gg., s. Jost, W., Röck, H., Schröder, W., und Sieg, L.

Wedler, G., s. Suhrmann, R.

Weiss, A., Witte, H. und Wölfel, E., Röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung in Kristallen V. Die Elektronenverteilung im Calciumfluorid 98.

Witte, H., s. Weiss, A., und Wölfel, G.

Wölfel, E., s. Weiss, A., und Witte, H.

Yamagushi, Shigeto, Untersuchung eines *Cu-Ni*-Katalysators durch Elektronenbeugung. (Kurze Mitteilung) 340.

Sachregister zu Band 1—10

Absorptionsbanden wäßriger Mangan(II)-chloridlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration (H. L. Schläfer). **6**, 201.

Absorptionskurven von Komplexen der Übergangselemente Chrom bis Zink (K. Böke). **10**, 45, 59.

Absorptionsspektrum von Anthracen (H. Seelentag). **9**, 385.

— von Chrom(III)-Komplexverbindungen (H. Hartmann und H.-H. Kruse). **5**, 9.

— von Dehydrodianthronen (G. Kortüm, W. Theilacker und V. Braun). **2**, 179.

— von Komplexverbindungen der Übergangsmetalle, Theorie (H. Hartmann). **4**, 376.

— von Nickel(II)-Komplexen (C. Furlani). **10**, 291.

— von Nitrobenzol (H. Seelentag). **9**, 391.

— von Oxyphenazinen und Oxyacridinen sowie ihre Beziehungen zur Solvatochromie (H. H. Perkampus). **6**, 18.

— von Vanadin(III)-Komplexverbindungen (H. Hartmann und C. Furlani). **9**, 162. — (H. Hartmann, C. Furlani und A. Bürger). **9**, 62.

— siehe auch Lichtabsorption.

— siehe auch Ultraviolett-Absorptionsspektren.

Acene, Intensität und Polarisation der langwelligsten Übergänge bei den — nach dem Elektronengasmodell (H.-H. Perkampus). **2**, 160.

Acetaldoxim, Assoziation (S. Califano und W. Lüttke). **5**, 240.

Acetonoxim, Assoziation (S. Califano und W. Lüttke). **5**, 240.

—, Schwingungsspektrum (S. Califano und W. Lüttke). **6**, 83.

Acetylacetonate, Absorptionskurven (K. Böke). **10**, 72.

Acridin, Absorptionsspektrum (H. H. Perkampus). **6**, 21.

Acridinfarbstoffe, Spektren (V. Zanker). **2**, 52.

Acridinorgane, Fluoreszenz von an Aluminiumoxyd adsorbiertem — (F. Bandow). **1**, 63.

Acridinorange-Kation, Tieftemperaturabsorption des Phosphoreszenzzustandes (V. Zanker). **8**, 20.

Actomyosinmembranen, Membranpotentiale (G. Richter und K. F. Bonhoeffer). **5**, 294.

Adsorbentien, poröse, aktivierte Diffusion in — (R. A. W. Haul). **1**, 153.

Adsorption von Fremdsubstanzen an dünnen Nickelschichten; Ermittlung der elektronischen Wechselwirkung durch Widerstandsmessung (R. Suhrmann und K. Schulz). **1**, 69.

Adsorptionsenergie des atomaren Wasserstoffes, Zusammenhang mit dem Mechanismus der elektrolytischen Wasserstoffabscheidung (H. Gerischer). **8**, 137.

Äquivalentleitfähigkeit von Elektrolyten in Lösungsmittelgemischen. I. Kaliumchlorid in Wasser-Methanol (N. G. Foster und E. S. Amis). **3**, 365. — II/III. Tetraäthylammoniumbromid und Tetraäthylammoniumpikrat in Wasser-Methanol (N. G. Foster und E. S. Amis). **7**, 360. — IV. Tetraäthylammoniumpikrat in Methanol-Äthanol (R. Whorton und E. S. Amis). **8**, 9.
— von Kaliumchlorid bei unendlicher Verdünnung (E. U. Franck). **8**, 116.
— von Salzsäure und Kalilauge bei hohen Temperaturen (E. U. Franck). **8**, 193.
Äthan, Massenspektrum (O. Osberghaus und R. Taubert). **4**, 264.
Äthanol, Dampfdruck (H. Röck und W. Schröder). **9**, 278.
Äthanol-Chlorbenzol-, -Brombenzol- und -Toluol-Gemische, thermodynamische Funktionen (W. Schulze). **6**, 315.
Äthanol-Methanol-Gemische, Leitfähigkeit von Tetraäthylammoniumpikrat in — (R. Whorton und E. S. Amis). **8**, 9.
Äthylen, Hydrierung an Nickel und Nickellegierungen (G.-M. Schwab und H. Goetzeler). **4**, 148.
—, Löslichkeit von Naphthalin und *p*-Chlorjodbenzol in — (E. U. Franck). **6**, 352.
Agargele, Diffusion von Elektrolyten in — (V. Freise). **4**, 129.
Aktivierte Diffusion in porösen Adsorbentien (R. A. W. Haul). **1**, 153.
Aktivierung von Holzkohle durch Gas (K. Tamaru). **9**, 239.
— von Passiveisen (K. G. Weil und K. F. Bonhoeffer). **4**, 183.
Aktivierungsenergien bei der elektrolytischen Wasserstoffabscheidung (H. Gerischer). **8**, 142.
— für den H_2-D_2-Austausch an *ZnO*-Katalysatoren (E. Molinari). **6**, 3.
Aktivität von *LiCl* in Chinolin (K. F. Bonhoeffer, M. Kahlweit und H. Strehlow). **1**, 25.
Aktivitäten, thermodynamische, Bestimmung mittels radioaktiver Isotope (U. Gonser). **1**, 1.
Aktivitätskoeffizienten, Anwendung von Ionenaustauschermembranen zur Messung von — starker Elektrolyte. (M. Kahlweit). **6**, 45.
—, Grenzverlauf (H. Röck und G. Schneider). **8**, 154.
— von Lithiumchlorid in wäßriger Lösung (E. Wicke, M. Eigen und Th. Ackermann). **1**, 359.
— von wäßriger Salzsäure (E. Wicke, M. Eigen und Th. Ackermann). **1**, 358.
Alkalien, Katalyse des Ozonzerfalls (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 60.
Alkalihalogenide, Elastizitätskonstanten (J. Krug, H. Witte und E. Wölfel). **4**, 37.
Alkalisilikatgläser, Farbzentren in — (A. Kats und J. M. Stevels). **3**, 255.
Alkalisulfate, Umwandlungsmechanismus und Umwandlungswärme (H. F. Fischmeister). **7**, 91.
Alkohole, Änderung der Ultraviolett-Absorptionsspektren von Merocyaninen (D. Lauerer, M. Coenen, M. Pestemer und G. Scheibe). **10**, 236.
Aluminium, röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung (H. Bensch, H. Witte und E. Wölfel). **1**, 256; **4**, 65.
Aluminiumchlorid, Überführungsmessungen in Phosphoroxychlorid (V. Gutmann und R. Himml). **4**, 157.

Aluminiumoxyd, Katalyse des Ozonzerfalls (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 64, 65.
Aluminium-Zink-Legierungen, Entmischungskurve und kritischer Punkt (A. Münster und K. Sagel). **7**, 296.
Amalgame, Gleichgewichte und kinetische Erscheinungen (H. Hartmann und K. Schölzel). **9**, 106.
Ameisensäure, Dehydrierung an Nickel und Nickellegierungen (G.-M. Schwab und H. Goetzeler). **2**, 1.
—, Oxydation durch Röntgenstrahlen (J. H. Baxendale und D. H. Smithies). **7**, 247.
—, Reduktion von Permanganat durch — (E. Abel). **8**, 127.
4-Aminopyridin, infrarotspektroskopische Untersuchung (G. Costa, P. Blasina und G. Sartori). **7**, 123.
4-Aminopyridin-*N*-oxyd, infrarotspektroskopische Untersuchung (G. Costa, P. Blasina und G. Sartori). **7**, 123.
Ammino-Komplexe, Absorptionskurven (K. Böke). **10**, 70.
—, Absorptionsspektren (C. Furlani). **10**, 291.
—, Elektronenaffinitätsspektren (H. L. Schläfer). **3**, 263.
Ammoniakbildung, Sensibilisierung durch Krypton (W. E. Groth). **1**, 300.
Ammoniumchlorid, Zähigkeit wäßriger Lösungen (M. Kaminsky). **5**, 154.
Anilin, Dampfdruck (H. Röck und G. Schneider). **8**, 163.
—, Infrarotspektrum (H. Richtering). **9**, 393.
—, Messung sehr kleiner Dampfdrucke (H. Röck). **4**, 242.
Anilin-Cyclohexan-Gemische, Aktivitätskoeffizienten (H. Röck und G. Schneider). **8**, 154.
—, Entmischungskurve (A. Münster und K. Sagel). **7**, 299.
Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit in bewegten Seifensolen (K. Heckmann). **9**, 318.
— in strömenden Polyphosphatlösungen (U. Schindewolf). **1**, 129.
Anlaufmethode, Bestimmung der Dissoziationsdampfdrucke von Silber- und Kupfer(I)-Halogeniden nach der — (E. Kordes und L. Libera). **1**, 211.
Anthracen, Absorptionsspektrum (H. H. Perkampus). **6**, 21. — (H. Seelentag). **9**, 385.
—, Intensität und Polarisation der langwelligsten Übergänge bei — nach dem Elektronengasmodell (H.-H. Perkampus). **2**, 160.
Anthrachinon, Verbrennungswärme und Resonanzenergie (A. Magnus). **9**, 141.
Antimonpentachlorid, Überführungsmessungen in Phosphoroxychlorid (V. Gutmann und R. Himml). **4**, 157.
Aquo-Komplexe, Absorptionsspektren (C. Furlani). **10**, 291.
—, Elektronenaffinitätsspektren (H. L. Schläfer). **3**, 263.
—, quantentheoretische Untersuchung der Lichtabsorption (H. L. Schläfer). **4**, 116.
Argon, Adsorption an dünnen Nickelschichten (R. Suhrmann und K. Schulz). **1**, 78.
—, Aufnahme durch Polystyrol (G. V. Schulz und H. Gerrens). **7**, 182.
Aromatische Verbindungen, Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität von *IR*-Valenzschwingungsbanden und der Elektronenstruktur von funktionellen Gruppen (E. Lippert und M. Vogel). **9**, 133.

Arrhenius-Gleichung, Beziehung zwischen den Konstanten der — bei heterogener Katalyse und ihre Bedeutung für den Desorptions-Prozeß (E. Molinari). **6**, 1.
Assoziation von Buttersäure in wäßrigen Lösungen (M. Davies und D. M. L. Griffiths). **6**, 143.
— von Neutralrot in wäßriger Lösung (P. Bartels). **9**, 95.
— der Oxime über Wasserstoffbrücken (S. Califano und W. Lüttke). **5**, 240.
Assoziationsgeschwindigkeit von Benzoesäure in Tetrachlorkohlenstoff, Bestimmung durch Ultraschallabsorptionsmessung (W. Maier und H. D. Rudolph). **10**, 83.
Assoziationskolloide, Lichtstreuung von Lösungen von — (E. Hutchinson und J. C. Melrose). **2**, 363.
Assoziationszustand des Chloroforms (A. Nikuradse und R. Ulbrich). **2**, 9.
Atomkonzentrationen, Bestimmung und Bildungsmechanismus von — in Stickstoff- und Stickstoff-Edelgas-Glimmentladungen (W. Groth und P. Warneck). **10**, 323.
Atomradius, Messung mit Feldemissions-Mikroskopen (M. Drechsler). **6**, 272.
Auflösung von Oxyden in verdünnten Säuren (H.-J. Engell). **7**, 158.
Ausdehnung, thermische, von Silberjodid (K. H. Lieser). **5**, 125.
Autokatalytische Grenzflächenreaktionen (G.-M. Schwab und S. Riethmayer). **7**, 342.
Autoxydation von Benzaldehyd und Natriumsulfit im Dunkeln, Kinetik (G.-M. Schwab und M. Strohmeyer). **7**, 132.
Azoanisol, UV-Absorptionsspektrum (W. Maier, A. Saupe und A. Englert). **10**, 273.
Azobenzol, UV-Absorptionsspektrum (W. Maier, A. Saupe und A. Englert). **10**, 273.
Azofarbstoff-Ultramidfolien, Wirkung energiereicher Strahlung auf — (H. Hinrichs). **2**, 40.
Azoxyanisol, Strukturviskosität des kristallin-flüssigen — (S. Peter und H. Peters). **3**, 103; (**4**, 248).
—, Untersuchungen mit linear polarisiertem Ultraviolett an der festen, kristallin-flüssigen und normal-flüssigen Phase. (W. Maier und A. Saupe). **6**, 327.
—, UV-Absorptionsspektrum (W. Maier, A. Saupe und A. Englert). **10**, 273.
Azoxybenzol, Elektronenübergänge im nahen UV (W. Maier, A. Saupe und A. Englert). **10**, 273.
Azoxybenzol-4,4′-dithiomethyläther siehe Azoxythioanisol.
Azoxythioanisol, UV-Absorptionsspektrum (W. Maier, A. Saupe und A. Englert). **10**, 273.

Bariumoxyd, Katalyse des Ozonzerfalls (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 63.
Bariumperoxyd, Katalyse des Ozonzerfalls (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 64.
Bariumsulfat, elektrokinetische Beweglichkeit in $BaCl_2$-Lösung (H. J. Oel). **5**, 50.
Benzaldehyd, Kinetik der Autoxydation im Dunkeln (G.-M. Schwab und M. Strohmeyer). **7**, 132.

Benzaldoxim, Assoziation (S. Califano und W. Lüttke). **5**, 240.
Benzanthrachinon, Verbrennungswärme und Resonanzenergie (A. Magnus). **9**, 141.
Benzochinon, Verbrennungswärme und Resonanzenergie (A. Magnus). **9**, 141.
Benzoesäure, Bestimmung der Assoziations- und Dissoziationsgeschwindigkeiten in Tetrachlorkohlenstoff durch Ultraschallabsorptionsmessungen (W. Maier und H. D. Rudolph). **10**, 83.
Benzol, Adsorption an dünnen Nickelschichten (R. Suhrmann und K. Schulz). **1**, 94.
—, Löslichkeit in Stickstoff (E. U. Franck). **6**, 353.
Benzol-Ion, + einwertiges, Stabilität (A. D. Liehr). **9**, 338.
Benzol-Luft-Flammen, gasanalytische Untersuchung gestörter — (W. Jost und B. Krischer). **5**, 398.
Benzophenon, lineare Kristallisationsgeschwindigkeit (G. Micus und U. Troltenier). **2**, 236.
Benzophenonoxim, Assoziation (S. Califano und W. Lüttke). **5**, 240.
*Beutner*sche Ketten (K. F. Bonhoeffer, M. Kahlweit und H. Strehlow). **1**, 23, 32.
Bichromat, Absorptionskurve (H. Böke). **10**, 75.
Bi-ionische Systeme, Ionenaustauschermembranen in — (F. Helfferich und H. D. Ocker). **10**, 213.
Billiter-Potential (H. J. Oel und H. Strehlow). **1**, 248, 249; **4**, 98.
Bimolekulare Reaktionen in Lösung, Beziehung zwischen Diffusionskoeffizient und Geschwindigkeitskonstante (G. V. Schulz). **8**, 284.
Binäre Flüssigkeitsgemische, Kalorimeter zur Messung kleiner Mischwärmen (H. Brandt). **2**, 104.
— —, thermodynamische Funktionen der Systeme Äthylalkohol-Chlorbenzol, -Brombenzol, -Toluol bei 25 °C (W. Schulze). **6**, 315.
Biradikale, Parawasserstoff-Umwandlung durch — (G.-M. Schwab und A. Bäumel). **10**, 347.
Blei, thermodynamische Aktivitäten in *Pb*-*Bi*-Legierungen (U. Gonser). **1**, 11.
Bleidioxyd, Katalyse des Ozonzerfalls (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 67, 68.
Bleisilikatbildung (R. Lindner). **6**, 131.
Bleisulfid, Einfluß des Erhitzens im inerten Gasstrom auf die Eigenschaften von — (J. Bloem und F. A. Kröger). **7**, 15.
—, p-T-x-Phasendiagramm (J. Bloem und F. A. Kröger). **7**, 1.
Bleitetramethyl, Massenspektrum (O. Osberghaus und R. Taubert). **4**, 264.
Blei-Wismut-Legierungen, thermodynamische Aktivitäten des *Pb* (U. Gonser). **1**, 11.
Borsäuremethylester, Schwingungsspektrum und Struktur (H. J. Bacher). **2**, 276.
Brombenzol-Äthylalkohol-Gemische, thermodynamische Funktionen (W. Schulze). **6**, 315.
Bromwasserstoff, Dissoziationsgleichgewicht (E. Kordes und L. Libera). **1**, 219.
n-Butan, Massenspektrum (O. Osberghaus und R. Taubert). **4**, 264.

Buttersäure, Molekülgleichgewichte und Micellengröße in wäßrigen Lösungen von — (M. Davies und D. M. L. Griffiths). **6**, 143.
—, Verteilung zwischen Benzol und Wasser (M. Davies und D. M. L. Griffiths). **6**, 149.

Cadmiumamalgam, Verdampfungsgeschwindigkeit (G. Heitmann und O. Knacke). **7**, 225.
Cadmium-Gold-Amalgam, Gleichgewichte und kinetische Erscheinungen (H. Hartmann und K. Schölzel). **9**, 106.
Calciumfluorid, Extinktionsmessungen (A. Weiss, H. Witte und E. Wölfel). **10**, 102.
—, röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung (A. Weiss, H. Witte und E. Wölfel). **10**, 98.
Calciummetasilikat, Beweglichkeit von Silicium in — (R. Lindner). **6**, 140.
Calciumsilikatbildung (R. Lindner). **6**, 137.
Cannizzaro-Reaktion von Formaldehyd in wäßriger Lösung, Kinetik (E. Abel). **1**, 201.
ε-Caprolactam, Polymerisation in Gegenwart von Wasser (F. Wiloth). **5**, 66; (J. Dörr und F. Wiloth). **8**, 67.
Carbonyle, Absorptionskurven (K. Böke). **10**, 59.
Cellulosederivate, Schichtreaktionen (J. Schurz), **5**, 269.
Cer(III)-chlorid, Zähigkeit wäßriger Lösungen (M. Kaminsky). **8**, 173.
Cer(IV)-hexaquo-Komplex, Elektronenaffinitätsspektrum (H. L. Schläfer). **3**, 263.
Chemisorption, zeitlicher Verlauf der — von Wasserdampf und Kohlendioxyd an aufgedampften, durchsichtigen Nickelfilmen (R. Suhrmann und G. Wedler). **10**, 184.
Chinin-hydrochlorid, Verteilungskoeffizient und Leitfähigkeit (K. F. Bonhoeffer, M. Kahlweit und H. Strehlow). **1**, 36.
Chinolin, Aktivität von *LiCl* in — (K. F. Bonhoeffer, M. Kahlweit und H. Strehlow). **1**, 25.
—, Überführungszahlen von Li^+ und Cl^- (K. F. Bonhoeffer, M. Kahlweit und H. Strehlow). **1**, 30.
Chinone, Verbrennungswärmen und Resonanzenergien (A. Magnus). **9**, 141.
Chlorbenzol-Äthylalkohol-Gemische, thermodynamische Funktionen (W. Schulze). **6**, 315.
Chloridion, Überführungszahlen in Chinolin (K. F. Bonhoeffer, M. Kahlweit und H. Strehlow). **1**, 30.
p-Chlorjodbenzol, Löslichkeit in Äthylen (E. U. Franck). **6**, 352.
Chlorknallgaskette, Rechenschema (O. Bobleter). **4**, 1.
Chloroform, Assoziationszustand (A. Nikuradse und R. Ulbrich). **2**, 9.
—, Dampfdruck (H. Röck und W. Schröder). **9**, 279.
Chloro-Komplexe von Fe^{3+}, Elektronenaffinitätsspektren (H. L. Schläfer). **3**, 222.
Chlorwasserstoff, Dissoziationsgleichgewicht (E. Kordes und L. Libera). **1**, 217.
—, Ionendissoziation in überkritischem Wasser (E. U. Franck). **8**, 192.
—, Leitfähigkeitsmessungen an — in Wasser-Äthanol-Mischungen (G. Kortüm und H. Wilski). **2**, 256.

Chlorwasserstoff, siehe auch Salzsäure.
Chrom, Diffusion in Spinellen und Oxyden (R. Linder und Å. Åkerström). **6**, 162.
—, Suszeptibilität (R. Lingelbach). **5**, 279; **7**, 338. — (F. Wagenknecht). **7**, 332, 340.
Chrom-Abscheidung durch elektrolytische Reduktion von Chromsäure (H. Gerischer und M. Käppel). **8**, 258.
Chromate, Absorptionskurven (K. Böke). **10**, 75.
Chromcarbonyl, Absorptionskurve (K. Böke). **10**, 59.
Chrom(III)-Komplexe, Absorptionsspektren (H. Hartmann und H.-H. Kruse). **5**, 9.
—, Elektronenaffinitätsspektren (H. L. Schläfer). **3**, 263.
—, Lichtabsorption (M. Linhard und M. Weigel). **5**, 20.
Chrom(III)-oxyd, elektrische Leitfähigkeit, katalytische Aktivität und Oberflächenchemie,(S. W. Weller und St. E. Voltz). **5**,100.
—, Suszeptibilität, (R. Lingelbach). **5**, 278.
Chromsäure, elektrolytische Reduktion (H. Gerischer und M. Käppel). **8**, 258.
Chromylchlorid, photochemischer Zerfall (G.-M. Schwab und S. Prakash). **6**, 387.
Couette-Apparatur (K. Heckmann). **9**, 321.
Cyano-Komplexe, Absorptionskurven (K. Böke). **10**, 64.
Cyclobutadien, Stabilität (A. D. Liehr). **9**, 338.
Cyclohexan, Dampfdruck (H. Röck und G. Schneider). **8**, 162.
Cyclohexan-Anilin-Gemische, Aktivitätskoeffizienten (H. Röck und G. Schneider). **8**, 154.
—, Entmischungskurve (A. Münster und K. Sagel). **7**, 299.
Cyclohexanonoxim, Assoziation (S. Califano und W. Lüttke). **5**, 240.
Cyclopentadienyl-Radikal, Stabilität (A. D. Liehr). **9**, 338.

Dampfdrucke, Messung sehr kleiner - von Anilin (H. Röck). **4**, 242.
Dampfdruckisotherme für das System *Pb-Bi* (U. Gonser). **1**, 17.
Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte, Messung bei Überdruck (W. Jost, H. Röck, W. Schröder, L. Sieg und H. G. Wagner). **10**, 133.
*Debye-Hückel*sche Theorie der starken Elektrolyte, Deutung der *Hückel-Krafft*schen Zusatzglieder (M. J. Sparnaay). **10**, 156.
Deformationsschwingungsbanden (*C-H*) von Paraffinen (H. Luther und G. Czerwony). **6**, 286.
Dehydrodianthron, Absorptionsspektrum (G. Kortüm, W. Theilacker und V. Braun). **2**, 190.
Dehydrodianthrone, Photochromie (G. Kortüm, W. Theilacker und V. Braun). **2**, 179.
Desorptionsprozeß, Beziehung zwischen den Konstanten der *Arrhenius*-Gleichung bei heterogener Katalyse und ihre Bedeutung für den — (E. Molinari). **6**, 1.
Detonationsflammen, Spektralaufnahmen (G. Spener und H. G. Wagner). **2**, 312.
Deuterierte Germane, Vibrationsspektren (L. P. Lindemann und M. K. Wilson). **9**, 29.

Diäthylacetamido-Cellulosexanthat, Gitterzelle (J. Schurz). **5**, 261.
Diamagnetismus von Graphit (A. Knappwost). **8**, 352.
1,2,7′,8′-Dibenz-dehydrodianthron, Absorptionsspektrum (G. Kortüm, W. Theilacker und V. Braun). **2**, 188.
i-Dibenzpyrenchinon, Verbrennungswärme und Resonanzenergie (A. Magnus). **9**, 141.
Dichloro-dien-Chrom(III)-salze, Lichtabsorption (M. Linhard und M. Weigel). **5**, 20.
Dicyclopentadienylmetallkomplexe, Verhalten gegenüber der Parawasserstoff-Umwandlung (E. Ruch). **6**, 356. — (J. Voitländer). **6**, 371.
Dielektrisches Verhalten strömender Lösungen von Hochpolymeren (H. Hartmann und R. Jaenicke). **6**, 220.
Dielektrischer Verlust in Quarz bei tiefen Temperaturen (J. M. Stevels, C. van Amerongen und J. Volger). **3**, 382.
Dielektrizitätskonstanten von Wasser bei hohen Temperaturen (E. U. Franck). **8**, 108.
Diffusion, aktivierte, in porösen Adsorbentien (R. A. W. Haul). **1**, 153.
— von Elektrolyten in Agargelen (V. Freise). **4**, 129.
— von Ionen und Elektronen (H. J. Oel). **10**, 165.
— und Kapillarströmung indifferenter Gase im glasartigen Polystyrol (G. V. Schulz und H. Gerrens). **7**, 182.
— siehe auch Elektrodiffusion.
— siehe auch Selbstdiffusion.
Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in Kohlenwasserstoffen bei hohen Drucken (S. Peter und M. Weinert). **9**, 49.
Diffusionskoeffizient und Geschwindigkeitskonstante bimolekularer Reaktionen in Lösung (G. V. Schulz). **8**, 284.
— der Jodionen in *α-AgJ* (W. Jost und J. Nölting). **7**, 384.
— im System Kupfer-Nickel, Konzentrationsabhängigkeit (V. Freise und F. Sauer). **8**, 387.
Diffusionskonstanten von Polystyrolen (G. Meyrerhoff). **4**, 342.
Diindenylmetallkomplexe, Verhalten gegenüber der Parawasserstoff-Umwandlung (E. Ruch). **6**, 356. (J. Voitländer). **6**, 371.
4,4′-Dimethoxyazobenzol siehe Azoanisol.
4,4′-Dimethoxyazoxybenzol siehe Azoxyanisol.
2,6-Dinitrophenol, Leitfähigkeit in Wasser-Pyridin-Mischungen (H. Wilski und G. Kortüm). **5**, 333.
Diphenyl, UV-Absorptionsspektrum (G. Kortüm und H. Maier). **7**, 211.
Diphenylderivate, Raman-Effekt und innere Rotation (G. Kortüm und H. Maier). **7**, 207.
Diphenylmethan, UV-Absorptionsspektrum (G. Kortüm und H. Maier). **7**, 211.
Dipolschichten, Einfluß auf die Voltaspannung (E. Lange). **7**, 96.
Dipolschwärme, Wechselwirkungsenergien und Wechselwirkungsradien zwischen stark polaren Molekülen und — (E. Lippert). **6**, 125.
α,α′-Dipyridyl-Komplexe, UV-Absorptionsspektren (H. L. Schläfer). **8**, 373.
Dispersionsgleichung, eingliedrige, für den sichtbaren und ultravioletten Wellenlängenbereich (E. Kordes). **8**, 318.

Dissoziation von Kaliumchlorid in Wasser bis 750° C (E. U. Franck). **8**, 107.
— von schwachen Säuren in Lösungsmittelgemischen (H. Wilski und G. Kortüm). **5**, 333.
Dissoziationsdampfdrucke von Silber- und Kupfer-(I)-Halogeniden nach der Anlaufmethode (E. Kordes und L. Libera). **1**, 211.
Dissoziationsfeldeffekt, Untersuchungen sehr schnell verlaufender Ionenreaktionen in wäßriger Lösung mit Hilfe des — (M. Eigen und J. Schoen). **3**, 126.
Dissoziationsgeschwindigkeit von Benzoesäure in Tetrachlorkohlenstoff, Bestimmung durch Ultraschallabsorptionsmessung (W. Maier und H. D. Rudolph). **10**, 83.
— von Säuren, polarographische Bestimmung (P. Rüetschi). **5**, 323. — (P. Rüetschi und W. Vielstich). **4**, 124.
Dissoziationsgleichgewichte der Halogenwasserstoffe zwischen 0° und 700° C (E. Kordes und L. Libera). **1**, 216.
Dissoziationskonstanten von Kaliumchlorid bei hohen Temperaturen (E. U. Franck). **8**, 121.
Distickstoffmonoxyd, Adsorption an dünnen Nickelschichten (R. Suhrmann und K. Schulz). **1**, 94.
—, Reduktion an Nickel (G.-M. Schwab und H. Goetzeler). **4**, 148.
—, Zerfall an Oxyden (G.-M. Schwab und J. Block). **1**, 42. — (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 68.
Ditolyle, UV-, Raman- und Infrarotspektren (G. Kortüm und H. Maier). **7**, 211.
Doppelimpuls-Methode zur Untersuchung sehr schneller Elektrodenreaktionen (H. Gerischer und M. Krause). **10**, 264.
Doppelschicht, elektrochemische, an Gleichgewichtselektroden (H. J. Oel und Strehlow). **1**, 241.
Durchtrittswiderstand (H. Gerischer). **1**, 297.

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen an hemikolloiden Polystyrolen und Polymethacrylaten und die Beziehung zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht (K. G. Schön und G. V. Schulz). **2**, 197.
Edelgas-Stickstoff-Glimmentladung, Bestimmungen und Bildungsmechanismus von Atomkonzentrationen in — (W. Groth und P. Warneck). **10**, 323.
Effusionsmethode der Dampfdruckbestimmung (U. Gonser). **1**, 2.
Einkristalle, Versetzungen beim Abbau von Wolfram-, Tantal- und Nickel- — (M. Drechsler, G. Pankow und R. Vanselow). **4**, 249.
Eisen, Abhängigkeit der anodischen Auflösung von der Säurekonzentration (K. F. Bonhoeffer und K. E. Heusler). **8**, 390.
—, Passivität in neutralen und schwach sauren Lösungen (K. G. Weil und K. F. Bonhoeffer). **4**, 175.
—, Potentialdifferenz innerhalb der Passivschicht des — (K. J. Vetter). **4**, 165.
Eisencarbonyl, Absorptionskurve (K. Böke). **10**, 61.
Eisen(II)-chlorid, Zähigkeit wäßriger Lösungen (M. Kaminsky). **8**, 173.
Eisen(III)-Halogeno-Komplexe, Elektronenaffinitätsspektren (H. L. Schläfer). **3**, 222.
Eisen(III)-hexaquo-Komplex, Elektronenaffinitätsspektrum (H. L. Schläfer). **3**, 263.

Eisen(III)-hexaquo-Komplex, quantentheoretische Untersuchung der Lichtabsorption (H. L. Schläfer). **4**, 116.
Eisen-Komplexe, Feinstruktur der Röntgen-*K*-Absorptionskante (E. Kauer). **6**, 105.
Eisen-Kupfer-Mischkristalle, magnetische Bestimmung der Form der Kohärenzbereiche bei der Ausscheidung aus übersättigten — (A. Knappwost). **4**, 364.
Eisen(II)-oxyd, Auflösung in verdünnten Säuren (H.-J. Engell). **7**, 158.
Eisen(II, III)-oxyd, Auflösung in einnormaler Schwefelsäure (H.-J. Engell). **7**, 173.
Eisen(III)-oxyd, Katalyse des Ozonzerfalls (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 77.
Eisensalze, paramagnetische Resonanzmessungen (E. Lutze). **8**, 44.
Eisen(II)-sulfatlösung, Dosismessung bei Röntgenstrahlen und schnellen Elektronen (S. Rösinger). **10**, 310.
Eisensufide, Ordnungs-Unordnungs-Erscheinungen (F. K. Lotgering). **4**, 238.
Eisen(II)-tetraquo-Komplex, Elektronenaffinitätsspektrum (H. L. Schläfer). **3**, 263.
Elastizitätskonstanten von Alkalihalogeniden (J. Krug, H. Witte und E. Wölfel). **4**, 37.
Elektrische Leitfähigkeit siehe Leitfähigkeit, elektrische.
Elektrochemische Doppelschicht an Gleichgewichtselektroden (H. J. Oel und H. Strehlow). **1**, 241.
Elektroden, ladungsfreie (H. J. Oel und H. Strehlow). **4**, 89.
Elektrodenpolarisation bei Überlagerung von Wechselstrom und Gleichstrom (H. Gerischer). **1**, 278.
Elektrodenreaktionen, Doppelimpuls-Methode zur Untersuchung sehr schneller Elektrodenreaktionen (H. Gerischer und M. Krause). **10**, 264.
Elektrodenzustände, Stabilität (U. F. Franck). **3**, 183.
Elektrodiffusion in freier Lösung und geladene Membranen. (Das allgemeine, zeitunabhängige Integral der *Nernst-Planck*schen Ionen-Bewegungsgleichungen für beliebige Elektrolyte). (R. Schlögl). **1**, 305.
Elektrokinetische Erscheinungen, Theorie (H. J. Oel). **5**, 32.
Elektrolyse bei konstantem Elektrodenpotential. I. Der Strom-Zeit-Verlauf bei gehemmter Entladung mit Nachlieferung durch Diffusion und Rückschlüsse auf die Kinetik (H. Gerischer und W. Vielstich). **3**, 16. — II. Kinetik der Abscheidung einfacher Zink- und komplexer Silber-Ionen (W. Vielstich und H. Gerischer). **4**, 10.
Elektrolytchrom, magnetisches Verhalten (R. Lingelbach). **5**, 273.
Elektrolyte, Äquivalentleitfähigkeit in Lösungsmittelgemischen. I. Kaliumchlorid in Wasser-Methanol (N. G. Foster und E. S. Amis). **3**, 365. — II/III. Tetraäthylammoniumbromid und Tetraäthylammoniumpikrat in Wasser-Methanol (N. G. Foster und E. S. Amis). **7**, 360. — IV. Tetraäthylammoniumpikrat in Methanol-Äthanol (R. Whorton und E. S. Amis). **8**, 9.
—, Anwendung von Ionenaustauschermembranen zur Messung von Aktivitätskoeffizienten starker — (M. Kahlweit). **6**, 45.
—, Deutung der *Hückel-Krafft*schen Zusatzglieder in der *Debye-Hückel*schen Theorie der starken — (M. J. Sparnaay). **10**, 156.

Elektrolyte, Diffusion in Agargelen (V. Freise). **4**, 129.
—, Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit wäßriger Lösungen starker — I. *KJ*-, NH_4Cl- und Na_2SO_4-Lösungen (M. Kaminsky). **5**, 154. — II. *NaCl*-, Li_2SO_4-, $FeCl_2$- und $CeCl_3$-Lösungen (M. Kaminsky). **8**, 173.
Elektrolytische Wasserstoff-Abscheidung, Zusammenhang zwischen Mechanismus und Adsorptionsenergie des atomaren Wasserstoffs an verschiedenen Metallen (H. Gierscher). **8**, 137.
Elektrolytlösungen, Eigenschaften von kolloidalen — (E. Hutchinson, A. Inaba und L. G. Bailey). **5**, 344.
—, Einfluß der endlichen Ionengröße auf das thermodynamische Verhalten von — (E. Hückel und G. Krafft). **3**, 135; **5**, 305. (R. Schlögl). **3**, 176. (V. Wicke und M. Eigen). **3**, 178; **5**, 312.
—, Reaktionskinetik und Relaxationserscheinungen in — (M. Eigen). **1**, 177.
—, Theorie des *Soret*-Effekts in Mischungen von — (W. W. Karger). **5**, 232.
Elektronen, Dosismessung bei schnellen — mit wäßriger Eisen(II)-sulfatlösung (S. Rösinger). **10**, 310.
Elektronenaffinitätsspektren anorganischer Komplexverbindungen (H. L. Schläfer). **3**, 222, 263.
Elektronenbeugungs-Untersuchung eines *Cu-Ni*-Katalysators (S. Yamagushi). **10**, 340.
— der Promotoren in festen Katalysatoren (S. Yamagushi). **7**, 115.
Elektronen-Diffusion (H. J. Oel). **10**, 165.
Elektronengasmethode im Vergleich zu Molecular und Bond Orbital-Methode. Untersuchung am Beispiel des Wasserstoffmolekül-Ions (H. Kuhn, W. Huber und H. Engelstätter). **1**, 142.
Elektronengasmodell, Intensität und Polarisation der langwelligsten Übergänge bei den Acenen nach dem — (H.-H. Perkampus). **2**, 160.
—, Potentialverlauf entlang der Molekülkette im verfeinerten eindimensionalen Elektronengasmodell. Untersuchung am Wasserstoffmolekülion (W. Huber, J. F. Hornig und H. Kuhn). **9**, 1.
Elektronenstruktur funktioneller Gruppen in aromatischen Verbindungen, Lösungsmittelabhängigkeit (E. Lippert und M. Vogel). **9**, 133.
Elektronen-Überführungszahlen von regulärem und hexagonalem *AgJ* (W. Jost und K. Weiss). **2**, 112.
Elektronenübergänge des Azoxybenzols und einige seiner Paraderivate im nahen UV (W. Maier, A. Saupe und A. Englert). **10**, 273.
Elektronenverteilung in Kristallen, röntgenographische Bestimmung. Apparatur und Meßverfahren (B. Wagner, H. Witte und E. Wölfel). **3**, 273.
— — — in Aluminium (H. Bensch, H. Witte und E. Wölfel). **1**, 256; **4**, 65.
— — — in Calciumfluorid (A. Weiss, H. Witte und E. Wölfel). **10**, 98.
— — — in Lithiumfluorid (J. Krug, H .Witte und E. Wölfel). **4**, 36.
— — — in Steinsalz (H. Witte und E. Wölfel). **3**, 296.
Elektronische Wechselwirkung zwischen adsorbierten Fremdmolekeln und der Oberfläche dünner Nickelschichten bei niedrigen Temperaturen (R. Suhrmann und K. Schulz). **1**, 69.
Elektrophoretische Untersuchungen an kolloiden Kationenaustauscherteilchen (E. Kramer und V. Freise). **7**, 40.

Elektrostatische Deutung des Dipoleinflusses auf die Voltaspannung (E. Lange). **7**, 96.
Energie-Übertragung bei strahlenchemischen Reaktionen: Zersetzung des Polymethacrylsäuremethylesters in Lösung unter dem Einfluß von ^{60}Co-Gamma-Strahlen (A. Henglein, M. Boysen und W. Schnabel). **10**, 137.
Entladungsimpedanz (H. Gerischer). **1**, 292.
Entmischung von Kupfer-Kobalt-Mischkristallen (A. Knappwost und F. Ulrich). **6**, 151.
— von Ortho- und Para-Wasserstoff bei tiefen Temperaturen (E. W. Becker, W. Henkes und U. Seifert). **5**, 90.
Entmischungskurve und kritischer Punkt des Systems Aluminium-Zink (A. Münster und K. Sagel). **7**, 296.
Entropie des Titantetrachlorids (A. Münster, G. Rinck und W. Ruppert). **9**, 228.
Essigsäure, Molekülgleichgewichte von — in Benzol und wäßrigen Lösungen (M. Davies und D. M. L. Griffiths). **2**, 353.
Extinktionsmessungen an Calciumfluorid (A. Weiss, H. Witte und E. Wölfel). **10**, 102.

Farbstoffe, Fluoreszenz von an Aluminiumoxyd adsorbierten — (F. Bandow). **1**, 63.
Farbzentren in Alkalisilikatgläsern (A. Kats und J. M. Stevels). **3**, 255.
Fehlordnung von Silberjodid (W. Jost und J. Nötling). **7**, 383. — (K. H. Lieser). **5**, 125; **9**, 216, 302.
— von Zinkoxyd (G.-M. Schwab und M. Rau). **9**, 127.
Feinstruktur der Röntgen-*K*-Absorptionskante von Komplexverbindungen (K. Böke). **10**, 45, 59. — (E. Kauer). **6**, 105.
Feldemissions-Mikroskop, Messung von Kristallstufen, Gitterkonstante und Atomradius (M. Drechsler). **6**, 272.
Feste Lösungen, statistische Theorie (A. Münster und K. Sagel). **7**, 267.
Fester Zustand, Silikatbildung durch Reaktion im — (R. Lindner). **6**, 129.
—, Spinellbildung im — (R. Lindner und Å. Åkerström). **6**, 172.
Feststoffe, Bestimmung der Löslichkeit mit Hilfe eines Radioindikators (P. Jordan). **9**, 187.
—, Löslichkeit in verdichteten Gasen (E. U. Franck). **6**, 345.
Flade-Potential (K. J. Vetter). **4**, 171.
Flammen, gasanalytische Untersuchung gestörter Benzol-Luft- — (W. Jost und B. Krischer). **5**, 398.
Flammenfortpflanzung, Gesetzmäßigkeiten der laminaren — (F. Schultz-Grunow). **5**, 204.
Flammengeschwindigkeiten, Berechnung. Die „streng" kalte Flamme als Grenzfall. (C. Franze, W. Jost und K.-J. Lesemann). **3**, 1.
Flüssigkeiten, Kinetik der Verdampfung (K. Neumann). **2**, 215.
Flüssigkeitsfilme, Berücksichtigung anhaftender — bei Messungen an Ionenaustauschermembranen (F. Helfferich). **4**, 386.
Flüssigkeitsgemische, binäre, Kalorimeter zur Messung kleiner Mischwärmen (H. Brandt). **2**, 104.

Flüssigkeitsgemische, binäre, thermodynamische Funktionen der Systeme Äthylalkohol-Chlorbenzol, -Brombenzol, -Toluol bei 25° C (W. Schulze). **6**, 315.
Fluoreszenz von adsorbierten Farbstoffen, insbesondere von Acridinorange an Aluminiumoxyd (F. Bandow). **1**, 63.
— von Azofarbstoff-Ultramidfolien bei der Kathodenstrahlanregung (H. Hinrichs). **2**, 43.
—, Konzentrationsumschlag (Th. Förster und K. Kasper). **1**, 275.
— des α, β-Naphto-2,3-diphenyl-1,2,3-triazolium-Ions und sein Verhalten bei der Einbettung in Ultramid (H. Hinrichs). **2**, 44.
— von Nitroverbindungen, spektroskopische Untersuchung (E. Lippert). **2**, 328.
Fluoreszenzintensität, Temperaturabhängigkeit der — bei der Solvatochromie des 1,2,4-Trimethyl-3-oxyphenazins (R. Suhrmann und H. H. Perkampus). **2**, 290.
Fluoreszenzlöschung durch Nitrobenzol (H. Seelentag). **9**, 373.
Fluorwasserstoff, kritische Daten (E. U. Franck und W. Spalthoff). **8**, 255.
Folge- und Kettenreaktionen, Rechenschema (O. Bobleter). **4**, 1.
Formaldehyd, Kinetik der Cannizzaro-Reaktion in wäßriger Lösung (E. Abel). **1**, 201.
—, Rolle von Hydroxylion bei der Oxydation (E. Abel). **1**, 98.
—, Wasserstoffentwicklung aus alkalischer Lösung von — und Wasserstoffperoxyd (E. Abel). **7**, 101.
Formaldoxim, Schwingungsspektrum (S. Califano und W. Lüttke). **6**, 83.
Formamid, Spannungsreihe in — (Th. Pavlopoulos und H. Strehlow). **2**, 89.
Fremdmolekeln, elektronische Wechselwirkung zwischen adsorbierten — und der Oberfläche dünner Nickelschichten (R. Suhrmann und K. Schulz). **1**, 69.
*Fuchs*sche Theorie der festen Lösungen (A. Münster und K. Sagel). **7**, 267.
Funktionelle Gruppen in aromatischen Verbindungen, Lösungsmittelabhängigkeit der Elektronenstruktur von — (E. Lippert und M. Vogel). **9**, 133.
Funktionen, thermodynamische, der Systeme Äthylalkohol-Chlorbenzol, -Brombenzol, -Toluol bei 25° C (W. Schulze). **6**, 315.

Gamma-Strahlen, Sulfochlorierung des Heptans mit Hilfe von — (A. Henglein und H. Url). **9**, 285.
—, Zersetzung des Polymethacrylsäuremethylesters in Lösung unter dem Einfluß von — (A. Henglein, M. Boysen und W. Schnabel). **10**, 137.
Gasaktivierung von Holzkohle (K. Tamaru). **9**, 239.
Gasanalytische Untersuchung gestörter Benzol-Luft-Flammen (W. Jost und B. Krischer). **5**, 398.
Gasaufnahme durch Polystyrol (G. V. Schulz und H. Gerrens). **7**, 182.
Gase, Diffusion und Kapillarströmung im glasartigen Polystyrol (G.V. Schulz und H. Gerrens). **7**, 182.
—, Löslichkeit fester Stoffe in verdichteten — (E. U. Franck). **6**, 345.
Gefrierpunkt isotonischer Systeme (W. Kuhn und H. Majer). **3**, 330.
Gegenstromdiffusion, Trennung gelöster Stoffe durch — (N. Riehl und G. Wirths). **6**, 265.

Germane, deuterierte, Vibrationsspektren (L. P. Lindemann und M. K. Wilson). **9**, 29.
Geschwindigkeit der Reaktion $[Cd(CN)_4]^{--} \cdot aq \rightleftharpoons [Cd(CN)_3]^{-} \cdot aq + CN^{-} \cdot aq$ (H. Gerischer). **2**, 79.
Geschwindigkeitskonstante und Diffusionskoeffizient bimolekularer Reaktionen in Lösung (G. V. Schulz). **8**, 284.
Gesteinsgefüge, Anwendung der Mischkörpertheorie auf — (K. Torkar und P. Paulitsch). **3**, 34.
Gitterkonstanten, Messung mit Feldemissions-Mikroskopen (M. Drechsler). **6**, 272.
— von Silberjodid (K. H. Lieser). **5**, 146.
Gitterzelle des Diäthylacetamido-Cellulosexanthats (J. Schurz). **5**, 261.
Gleichgewicht der Titannitrid-Bildung (A. Münster, G. Rinck und W. Ruppert). **9**, 228.
Gleichgewichte in wäßrigen Lösungen von Buttersäure (M. Davies und D. M. L. Griffiths). **6**, 143.
Gleichgewichtselektroden, Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht (H. J. Oel und H. Strehlow). **1**, 241.
Gleichgewichtsmessungen, thermodynamische Konsistenz von — (R. Haase und W. Jost). **9**, 300.
Gleichstrom-Wechselstrom-Überlagerung, Elektrodenpolarisation bei — (H. Gerischer). **1**, 278.
Glimmentladungen, Bestimmung und Bildungsmechanismus von Atomkonzentrationen (W. Groth und P. Warneck). **10**, 323.
Glucose, Trennung von Harnstoff durch Gegenstromdiffusion (N. Riehl und G. Wirths). **6**, 268.
Gold-Cadmium-Amalgam, Gleichgewichte und kinetische Erscheinungen (H. Hartmann und K. Schölzel). **9**, 106.
Gold-Kupfer-Mischkristalle, Korngrenzen-Diffusion von Quecksilber (L. Graf und H. Klatte). **10**, 306.
Gold(III)-oxyd, Katalyse des Ozonzerfalls (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 77.
Gold-Zink-Amalgam, Gleichgewichte und kinetische Erscheinungen (H. Hartmann und K. Schölzel). **9**, 106.
Graphit, quantenmechanische und klassische Deutung des anomalen Diamagnetismus (A. Knappwost). **8**, 352.
Grenzflächenaktivität, Thermodynamik (J. Stauff). **10**, 24.
Grenzflächenreaktionen, autokatalytische (G.-M. Schwab und S. Riethmayer). **7**, 342.
Grenzflächentemperatur bei der Kristallisation unterkühlter Schmelzen (G. Micus und U. Troltenier). **2**, 229.

Halbleiter, Einfluß des Erhitzens im inerten Gasstrom (J. Bloem und F. A. Kröger). **7**, 15.
Halogeno-Komplexe des dreiwertigen Eisens, Elektronenaffinitätsspektren (H. L. Schläfer). **3**, 222.
Halogenwasserstoffe, Dissoziationsgleichgewichte zwischen 0° und 700° C (E. Kordes und L. Libera). **1**, 216.

Harnstoff, Trennung von Glucose durch Gegenstromdiffusion (N. Riehl und G. Wirths). **6**, 268.
Hauptgruppenelemente, katalytische Wirkung der Oxyde der — auf den Ozonzerfall (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 56.
*Hein*sche Komplexe, Absorptionskurven (K. Böke). **10**, 76.
Helianthron, Absorptionsspektrum (G. Kortüm, W. Theilacker und V. Braun). **2**, 191.
Helium, Aufnahme durch Polystyrol (G. V. Schulz und H. Gerrens). **7**, 182.
Heptan, Sulfochlorierung mit Hilfe von ^{60}Co-Gamma-Strahlen (A. Henglein und H. Url). **9**, 285.
Heterocyclen siehe *N*-Heterocyclen.
Heterogene Katalyse, Beziehung zwischen den Konstanten der *Arrhenius*-Gleichung bei der — und ihre Bedeutung für den Desorptions-Prozeß (E. Molinari). **6**, 1.
— —, Distickstoffoxydzerfall (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 68.
— —, Ozonzerfall (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 56, 72.
— —, Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd (R. Gerischer und H. Gerischer). **6**, 178.
Hexammin-Komplex von Ni^{++}, Absorptionsspektrum (C. Furlani). **10**, 291.
Hexammin-Komplexe von Cr^{3+} und Co^{3+}, Elektronenaffinitätsspektren (H. L. Schläfer). **3**, 263.
Hexaquo-Komplex von Fe^{3+}, quantentheoretische Untersuchung der Lichtabsorption (H. L. Schläfer). **4**, 116.
— von Ni^{++}, Absorptionsspektrum (C. Furlani). **10**, 291.
Hexaquo-Komplexe von Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Ce^{4+} und Fe^{3+}, Elektronenaffinitätsspektren (H. L. Schläfer). **3**, 263.
Hochfrequenz, Titration mit — unter Verwendung der *Huth-Kühn*-Schaltung (A. J. Arvia und P. H. Brodersen). **6**, 381.
Hochpolymere, dielektrisches Verhalten strömender Lösungen von — (H. Hartmann und R. Jaenicke). **6**, 220.
—, Schmelzen und Kristallisieren (A. Münster). **1**, 267.
Holzkohle, Gasaktivierung (K. Tamaru). **9**, 239.
*Hückel-Krafft*sche Zusatzglieder in der *Debye-Hückel*schen Theorie der starken Elektrolyte (M. J. Sparnaay). **10**, 156.
Huth-Kühn-Schaltung, Titration mit Hochfrequenz (A. J. Arvia und P. H. Brodersen). **6**, 381.
Hydratation des Hydroniumions (E. Wicke, M. Eigen und Th. Ackermann). **1**, 350.
Hydratationsenthalpien (H. Tollert). **6**, 242.
Hydrazin-Lösung, Photolyse von Wasserstoffsuperoxyd in wäßriger — (H. A. Dewhurst und M. Burton). **7**, 27.
Hydrochinon, Verbrennungswärme (A. Magnus). **9**, 155.
Hydroniumion (Proton), Zustand in wäßriger Lösung (E. Wicke, M. Eigen und Th. Ackermann). **1**, 340.
Hydroxylion, Einfluß auf die Oxydation von Formaldehyd (E. Abel). **1**, 98.
4-Hydroxypyridin, infrarotspektroskopische Untersuchung (G. Costa, P. Blasina und G. Sartori). **7**, 123.

4-Hydroxypyridin-*N*-oxyd, infrarotspektroskopische Untersuchung (G. Costa, P. Blasina und G. Sartori). **7**, 123.
Hypersensibilisierung durch Quecksilber, Abhängigkeit von der Feuchtigkeit der Emulsion (P. Schwankl). **8**, 249.

Infrarotabsorption von Wasser und H^+-Hydratkomplexen (E. Wicke, M. Eigen und Th. Ackermann). **1**, 361.
Infrarotspektrum von Anilin (H. Richtering). **9**, 393.
— deuterierter Germane (L. P. Lindeman und M. K. Wilson). **9**, 29.
— von Diphenylderivaten (G. Kortüm und H. Maier). **7**, 207.
Infrarot-Untersuchungen an Oximen (S. Califano und W. Lüttke). **5**, 240; **6**, 83.
— an Pyridinen und deren *N*-Oxyden (G. Costa und P. Blasina). **4**, 24. — (G. Costa, P. Blasina und G. Sartori). **7**, 123.
Infrarotvalenzschwingungsbanden, Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität von — in aromatischen Verbindungen (E. Lippert und M. Vogel). **9**, 133.
Intensität und Polarisation der langwelligsten Übergänge bei den Acenen nach dem Elektronengasmodell (H.-H. Perkampus). **2**, 160.
Interferenzeffekte, interpartikuläre, bei der Röntgenkleinwinkelstreuung (O. Kratky und G. Porod). **7**, 236.
Ionenaustauschermembranen, Anwendung zur Messung von Aktivitätskoeffizienten starker Elektrolyte (M. Kahlweit). **6**, 45.
—, Berücksichtigung anhaftender Flüssigkeitsfilme bei Messungen an — (F. Helfferich). **4**, 386.
— in *bi*-ionischen Systemen (F. Helfferich und H. D. Ocker). **10**, 213.
Ionenaustauschreaktionen und Polyelektrolytgele (S.A. Rice und F. E. Harris) **8**, 207.
Ionenbewegungsgleichungen, *Nernst-Planck*sche (R. Schlögl). **1**, 305.
Ionen-Diffusion (H. J. Oel). **10**, 165.
Ionendissoziation von *HCl*, *KOH* und H_2O in überkritischem Wasser (E. U. Franck). **8**, 192.
— von *KCl* in H_2O bis 750° C (E. U. Franck). **8**, 107.
Ionengrößen, Einfluß der endlichen — auf das thermodynamische Verhalten von Elektrolytlösungen. (E. Hückel und G. Krafft). **3**, 135; **5**, 305. — (R. Schlögl). **3**,176. — (E. Wicke und M. Eigen). **3**, 178; **5**, 312.
Ionenkristalle, Elektrochemie (H.-J. Engell). **7**, 158.
Ionenleitfähigkeit von Silberjodid bei verschiedenen Drucken und Temperaturen (K. H. Lieser). **9**, 302.
Ionenreaktionen in wäßriger Lösung, sehr schnell verlaufende (M. Eigen). **1**, 176. — (M. Eigen und J. Schoen). **3**, 126.
Ionenstärken, kinetischer Salzeffekt bei hohen — (G.-M. Schwab und S. Krawczynski). **8**, 1.
Irreversible, stationäre Prozesse, *Le Chatelier-Braun*-Prinzip (R. Schlögl). **9**, 259.
Ising-Modell für feste Lösungen (A. Münster und K. Sagel). **7**, 267.
Isobutan, Massenspektrum (O Osberghaus und R. Taubert). **4**, 264.
Isoparaffine, Intensität der *C-H*-Deformationsschwingungsbanden (H. Luther und G. Czerwony). **6**, 286.

Isotonische Systeme, Ungleichheit des Gefrierpunktes (W. Kuhn und H. Majer). **3**, 330.
Isotope, radioaktive, zur Bestimmung thermodynamischer Aktivitäten (U. Gonser). **1**, 1.

Jodionen, Diffusionskoeffizient in α-AgJ (W. Jost und J. Nölting). **7**, 384.
Jodwasserstoff, Dissoziationsgleichgewicht (E. Kordes und L. Libera). **1**, 220.
Joshi-Effekt, Potentialumkehr (S. R. Mohanty). **4**, 233. — (S. R. Mohanty und T. R. Bhat). **9**, 180.

Kalilauge, Äquivalentleitfähigkeit bei hohen Temperaturen (E. U. Franck). **8**, 193.
Kalium, Normalpotential in Formamid (Th. Pavlopoulos und H. Strehlow). **2**, 94.
—, Verdampfungskoeffizient des flüssigen — (K. Neumann). **2**, 215; (**3**, 134).
—, Verdampfungs- und Kondensationsgeschwindigkeit des festen — (F. Hock und K. Neumann). **2**, 241. (**3**, 134).
Kaliumchlorid, Äquivalentleitfähigkeit in Wasser-Methanol-Gemischen (N. G. Foster und E. S. Amis). **3**, 365.
—, Dissoziationskonstanten bei hohen Temperaturen (E. U. Franck). **8**, 121.
—, elektrolytische Leitfähigkeit in Wasser und Wasserdampf bis 750° C (E. U. Franck). **8**, 92.
—, Ionendissoziation in Wasser bis 750° C (E. U. Franck). **8**, 107.
—, Löslichkeit in Wasserdampf (E. U. Franck). **6**, 354.
—, Verteilung zwischen Wasser und Chinolin (M. Kahlweit, H. Strehlow und C. S. Hocking). **4**, 214.
Kaliumchloridlösung, Messung des Aktivitätskoeffizienten (M. Kahlweit). **6**, 45.
Kaliumhydroxyd, Ionendissoziation in überkritischem Wasser (E. U. Franck). **8**, 192.
—, Katalyse des Ozonzerfalls (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 61.
Kalium-Ionen, Kationenaustauscher für — (D. Woermann, K. F. Bonhoeffer und F. Helfferich). **8**, 265.
Kaliumjodid, Zähigkeit wäßriger Lösungen (M. Kaminsky). **5**, 154.
Kaliumnitrat, Raman-Spektrum der Schmelze (W. Bues). **10**,1.
—, spezifische Leitfähigkeit der Schmelze (C. Kröger und P. Weisgerber). **5**, 201.
Kalkstickstoffbildung, Kinetik der — aus CaC_2 und N_2 (E. Glock). **3**, 131.
Kalorimeter zur Messung kleiner Mischwärmen an binären flüssigen Systemen (H. Brandt). **2**, 104.
Kapillarströmung indifferenter Gase im glasartigen Polystyrol (G. V. Schulz und H. Gerrens). **7**, 182.
Katalysatoren, feste, Elektronenbeugungsuntersuchung (S. Yamaguchi). **7**, 115; **10**, 340.
Katalyse, Beziehung zwischen den Konstanten der *Arrhenius*-Gleichung bei heterogener — und ihre Bedeutung für den Desorptions-Prozeß (E. Molinari). **6**, 1.

Katalyse des Distickstoffoxydzerfalls (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 68.
— des Ozonzerfalls (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 56, 72.
— der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd (R. Gerischer und H. Gerischer). **6**, 178.
Kathodenstrahlanregung von Azofarbstoff-Ultramidfolien (H. Hinrichs). **2**, 40.
Kationenaustauscher für Kalium-Ionen (D. Woermann, K. F. Bonhoeffer und F. Helfferich). **8**, 265.
—, kolloide, elektrophoretische Untersuchung (E. Kramer und V. Freise). **7**, 40.
Kationenaustauscherharze, elektrische Leitfähigkeit (G. Manecke und E. Otto-Laupenmühlen). **2**, 336.
Kettenreaktionen, Rechenschema (O. Bobleter). **4**, 1.
Kieselsäure, Katalyse des Ozonzerfalls (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 66.
Kinetik der Autoxydation von Benzaldehyd und Natriumsulfit im Dunkeln (G.-M. Schwab und M. Strohmeyer). **7**, 132.
— der Cannizzaro-Reaktion von Formaldehyd in wässeriger Lösung (E. Abel). **1**, 201.
— der ε-Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser (F. Wiloth). **5**, 66. (J. Dörr und F. Wiloth). **8**, 67.
— der elektrolytischen Abscheidung einfacher Zink-Ionen und komplexer Silber-Ionen (W. Vielstich und H. Gerischer). **4**, 10.
— der Hg/Hg_2^{++}-Elektrode (H. Gerischer und K.-E. Staubach). **6**, 118.
— der Kalkstickstoffbildung aus CaC_2 und N_2 (E. Glock). **3**, 131.
— der Reduktion von Nickeloxyd mit Wasserstoff (K. Hauffe und A. Rahmel). **1**, 104.
— der Reduktion von Permanganat durch Ameisensäure zu MnO_2 (E. Abel). **8**, 127.
— sehr schnell verlaufender Ionenreaktionen in wässeriger Lösung (M. Eigen). **1**, 176.
— des *Trommsdorff*-Effektes an Methylmethacrylat (G. V. Schulz). **8**, 290.
— der Verdampfung von Flüssigkeiten (K. Neumann). **2**, 215.
— der Wasserstoffentwicklung aus alkalischer Lösung von Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd (E. Abel). **7**, 101.
— siehe auch Reaktionskinetik.
Kinetischer Salzeffekt bei hohen Ionenstärken (G.-M. Schwab und S. Krawczynski). **8**, 1.
Kirkendall-Effekt, kontinuierliche Beobachtung (W. W. Karger). **7**, 119.
K-Kanten-Feinstruktur von Komplexverbindungen (K. Böke). **10**, 45, 59. — (E. Kauer). **6**, 105.
Knallgasreaktion an Nickel und Nickellegierungen (G.-M. Schwab und H. Goetzeler). **4**, 148.
Knudsen-Methode der Dampfdruckbestimmung (U. Gonser). **1**, 2, 5.
Kobalt-aminol-Komplexe, Absorptionskurve (K. Böke). **10**, 78.
Kobaltcarbonyl, Absorptionskurve (K. Böke). **10**, 62.
Kobalt(III)-hexammin-Komplex, Elektronenaffinitätsspektrum (H. L. Schläfer). **3**, 263.

Kobalt-Komplexe, Feinstruktur der Röntgen-*K*-Absorptionskante (E. Kauer). **6**, 105.
Kobalt-Kupfer-Mischkristalle, magnetische Phänomene bei der Entmischung (A. Knappwost und F. Ulrich). **6**, 151.
Kohärenzbereiche, magnetische Bestimmung der Form der — bei der Ausscheidung aus übersättigten *Cu-Fe*-Mischkristallen (A. Knappwost). **4**, 364.
Kohlendioxyd, Chemisorption von — an aufgedampften, durchsichtigen Nickelfilmen (R. Suhrmann und G. Wedler). **10**, 184.
—, Löslichkeit in Paraffingatsch (S. Peter und M. Weinert). **5**, 114.
Kohlenmonoxyd, Adsorption an dünnen Nickelschichten (R. Suhrmann und K. Schulz). **1**, 88, 90.
—, Löslichkeit in Paraffingatsch (S. Peter und M. Weinert). **5**, 114.
—, Oxydation an definiert halbleitenden Oxyden (G.-M. Schwab und J. Block). **1**, 42.
Kohlenstoff-Wasserstoff-Deformationsschwingungsbanden von Paraffinen (H. Luther und G. Czerwony). **6**, 286.
Kohlenwasserstoffe, Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in — bei hohen Drucken (S. Peter und M. Weinert). **9**, 49.
—, durch Eisen katalysierte Oxydation in — (A. Gemant). **9**, 245.
— Löslichkeit von H_2, CO, CO_2 und Wasserdampf in flüssigen — (S. Peter und M. Weinert). **5**, 114.
Kohlenwasserstoffketten, molekülspektroskopische Analyse (H. Luther und G. Czerwony). **6**, 286.
Kolloidale Elektrolytlösungen, Eigenschaften (E. Hutchinson, A. Inaba und L. G. Bailey). **5**, 344.
Komplexionen, Lichtabsorption und Konstitution (H. Hartmann und H. Fischer-Wasels). **4**, 297.
—, UV-Absorptionsspektren von — mit π-Elektronensystemen als Liganden. Komplexe mit α,α'-Dipyridyl und *o*-Phenanthrolin (H. L. Schläfer). **8**, 373.
Komplexverbindungen des dreiwertigen Chroms, Absorptionsspektren (H. Hartmann und H.-H. Kruse). **5**, 9.
— des Eisens, Kobalts und Nickels, Feinstruktur der Röntgen-*K*-Absorptionskante (E. Kauer). **6**, 105.
—, Elektronenaffinitätsspektren anorganischer — (H. L. Schläfer). **3**, 222, 263.
—, Lichtabsorption von cis- und trans-Dichloro-dien-Chrom(III)-salzen (M. Linhard und M. Weigel). **5**, 20.
— der Übergangselemente Chrom bis Zink, *K*-Kanten-Feinstruktur (H. Böke). **10**, 45, 49.
— der Übergangsmetalle, Theorie der Absorptionsspektren (H. Hartmann). **4**, 376.
Kondensationsgeschwindigkeit des festen Kaliums (F. Hock und K. Neumann). **2**, 241; (**3**, 134).
Konzentrationsketten, wäßrige, mit nichtwäßriger Zwischenphase I. (K. F. Bonhoeffer, M. Kahlweit und H. Strehlow). **1**, 21. — II. (M. Kahlweit, H. Strehlow und C. S. Hocking). **4**, 212.
Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz (Th. Förster und K. Kasper). **1**, 275.
Konzentrationsverlauf thermodynamischer Mischungsfunktionen (H. Röck und W. Schröder). **9**, 277.

Korngrenzen, Reaktionssteigerung an den — von Mischkristallen (L. Graf und H. Klatte). **10**, 306.
Kraftkonstanten von Molekülen des Typs XY_6 (K. Venkateswarlu und S. Sundaram). **9**, 174.
Kristallabbau, Versetzungen beim — (M. Drechsler, G. Pankow und R. Vanselow). **4**, 249.
Kristalle, röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung in —.
I. Apparatur und Meßverfahren (B. Wagner, H. Witte und E. Wölfel). **3**, 273.
II. Elektronenverteilung im Steinsalz (H. Witte und E. Wölfel). **3**, 296.
III. Elektronenverteilung im Lithiumfluorid (J. Krug, H. Witte und E. Wölfel). **4**, 36.
IV. Elektronenverteilung im Aluminium (H. Bensch, H. Witte und E. Wölfel). **4**, 65.
V. Elektronenverteilung im Calciumfluorid (A. Weiss, H. Witte und E. Wölfel). **10**, 98.
Kristallisation unterkühlter Schmelzen, Grenzflächentemperatur (G. Micus und U. Troltenier). **2**, 229.
Kristallisationsgeschwindigkeit, lineare, von Salol (G. Micus und U. Troltenier). **2**, 230, 235. — (K. Neumann und G. Micus). **2**, 25.
Kristallisieren der Hochpolymeren (A. Münster). **1**, 267.
Kristallpulver, anomale paramagnetische Resonanzdispersion und -absorption (E. Lutze). **8**, 32.
Kristallstufen, Messung mit Feldemissions-Mikroskopen (M. Drechsler). **6**, 272.
Kritische Daten des Fluorwasserstoffs (E. U. Franck und W. Spalthoff). **8**, 255.
Kritischer Punkt des Systems Aluminium-Zink (A. Münster und K. Sagel). **7**, 296.
Krypton, Sensibilisierung der Ammoniakbildung (W. E. Groth). **1**, 300.
Krypton-Lampe, eine neue Lichtquelle für das fernste Ultraviolett. (W. E. Groth). **1**, 300.
Kupfer, *Billiter*-Potential (H. J. Oel und H. Strehlow). **1**, 249.
—, Katalyse des Ozonzerfalls (G. M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 74.
Kupfer(I)-bromid, Bromtension (E. Kordes und L. Libera). **1**, 237.
Kupfer(I)-chlorid, Bildungsenthalpie (E. Kordes und L. Libera). **1**, 236.
—, Chlortension (E. Kordes und L. Libera) **1**, 234.
, Oxydation mit Chlor (G.-M. Schwab und S. Riethmayer). **7**, 342.
Kupfer-Eisen-Mischkristalle, magnetische Bestimmung der Form der Kohärenzbereiche bei der Ausscheidung aus übersättigten — (A. Knappwost). **4**, 364.
Kupfer-Gold-Mischkristalle, Korngrenzen-Diffusion von Quecksilber (L. Graf und H. Klatte). **10**, 306.
Kupfer(I)-halogenide, Bestimmung der Dissoziationsdampfdrucke nach der Anlaufmethode (E. Kordes und L. Libera). **1**, 211.
Kupfer(I)-jodid, Jodtension (E. Kordes und L. Libera). **1**, 239.
Kupfer-Kobalt-Mischkristalle, magnetische Phänomene bei der Entmischung (A. Knappwost und F. Ulrich). **6**, 151.
Kupfer-Nickel, Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im System — (V. Freise und F. Sauer). **8**, 387.

Kupfer-Nickel-Katalysator, Untersuchung durch Elektronenbeugung (S. Yamagushi). **10**, 340.
Kupfer(I)-oxyd, Katalyse des Ozonzerfalls (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 74, 76.
Kupfer(II)-oxyd, Auflösung in Schwefelsäure (H.-J. Engell). **7**, 179.
—, Katalyse des Ozonzerfalls (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 75, 76.
Kupfersalze, paramagnetische Resonanzmessungen (E. Lutze). **8**, 41.
Kupfer-Zink-Mischkristalle, Korngrenzen-Diffusion von Quecksilber (L. Graf und H. Klatte). **10**, 306.

Ladungsfreie Elektroden (H. J. Oel und H. Strehlow). **4**, 89.
Latensifizierung im Bereich geringer Schwärzungen (P. Schwankl). **8**, 240.
Le Chatelier-Braun-Prinzip für irreversible, stationäre Vorgänge (R. Schlögl). **9**, 259.
Legierung-Schlacke-Gleichgewichte, thermodynamische Berechnung (C. Wagner). **8**, 342.
Leitfähigkeit, elektrische, in bewegten Seifensolen. (K. Heckmann). **9**, 318.
— von Chromoxyd (S. W. Weller und St. E. Voltz). **5**, 100.
— von 2,6-Dinitrophenol in Wasser-Pyridin-Mischungen (H. Wilski und G. Kortüm). **5**, 333.
— in KCl-H_2O-Lösungen bis 750 °C (E. U. Franck). **8**, 92.
— von Kationenaustauscherharzen (G. Manecke und E. Otto-Laupenmühlen) **2**, 336.
— in Polyelektrolytlösungen (M. Eigen und G. Schwarz). **4**, 380.
— von Silberjodid bei verschiedenen Drucken (K. H. Lieser). **9**, 302.
— in strömenden Polyphosphatlösungen, Anisotropie (U. Schindewolf). **1**, 129.
— siehe auch Äquivalentleitfähigkeit.
Leitfähigkeitsmessungen an Pikrinsäure und Chlorwasserstoff in Wasser-Äthanol-Mischungen (G. Kortüm und H. Wilski). **2**, 256.
— an Polyelektrolyten (Polyphosphaten). (U. Schindewolf). **1**, 134.
— an Salzschmelzen unter Berücksichtigung der Polarisationserscheinungen (C. Kröger und P. Weisgerber). **5**, 192.
— an Tetraäthylammoniumjodid in Lösungsmittelgemischen (G. Kortüm, S. D. Gokhale und H. Wilski). **4**, 286.
Lichtabsorption von cis- und trans-Dichloro-dien-Chrom(III)-salzen (M. Linhard und M. Weigel). **5**, 20.
— der Ionen $[Mn(H_2O)_4]^{2+}$ und $[Fe(H_2O)]_6^{3+}$, quantentheoretische Untersuchung (H. L. Schläfer). **4**, 116.
— und Konstitution von Komplexionen: Änderungen des Termsystems des Ni^{++}-Ions bei Einbau in tetraedrische und tetragonale Komplexe (H. Hartmann und H. Fischer-Wasels). **4**, 297.
— Temperaturabhängigkeit der — bei der Solvatochromie des 1,2,4-Trimethyl-3-oxyphenazins (R. Suhrmann und H.-H. Perkampus). **2**, 290.
— siehe auch Absorptionsspektren.
Lichtbrechung, eingliedrige Dispersionsgleichung (E. Kordes). **8**, 318.
Lichtstreuung von Lösungen von Assoziationskolloiden (E. Hutchinson und J. C. Melrose). **2**, 363.

Lichtstreuung, Bestimmung thermodynamischer Daten aus der Temperaturabhängigkeit der — hochmolekularer Stoffe in Lösung (H.-J. Cantow). **7**, 58. — siehe auch Streulichtmessungen.

Lippmann-Potential (H. J. Oel und H. Strehlow). **4**, 93.

Lithiumchlorid, Aktivität in Chinolin (K. F. Bonhoeffer, M. Kahlweit und H. Strehlow). **1**, 25.

—, Aktivitätskoeffizient in wäßriger Lösung (E. Wicke, M. Eigen und Th. Ackermann). **1**, 359.

—, Leitfähigkeit in Chinolin (K. F. Bonhoeffer, M. Kahlweit und H. Strehlow). **1**, 29.

—, Verdünnungswärme in wäßriger Lösung (E. Wicke, M. Eigen und Th. Ackermann). **1**, 360.

—, Verteilung zwischen Wasser und Chinolin (K. F. Bonhoeffer, M. Kahlweit und H. Strehlow). **1**, 27.

Lithiumfluorid, röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung (J. Krug, H. Witte und E. Wölfel). **4**, 36.

Lithiumion, Überführungszahlen in Chinolin (K. F. Bonhoeffer, M. Kahlweit und H. Strehlow). **1**, 30.

Lithiumnitrat, Raman-Spektrum der Schmelze (W. Bues). **10**, 1.

Lithiumsulfat, Zähigkeit wäßriger Lösungen (M. Kaminsky). **8**, 173.

Löslichkeit fester Stoffe in verdichteten Gasen (E. U. Franck). **6**, 345.

— von Festkörpern, Bestimmung mit Hilfe eines Radioindikators (P. Jordan). **9**, 187.

— von H_2, CO, CO_2 und Wasserdampf in flüssigen Kohlenwasserstoffen (S. Peter und M. Weinert). **5**, 114.

Lösung, Elektrodiffusion in freier — und geladene Membranen. (Das allgemeine, zeitunabhängige Integral der *Nernst-Planck*schen Ionen-Bewegungsgleichungen für beliebige Elektrolyte) (R. Schlögl). **1**, 305.

Lösungen, feste, statistische Theorie (A. Münster und K. Sagel). **7**, 267.

Lösungsgleichgewichte leichtlöslicher Salze, kinetische und stationäre Bestimmung (H. Tollert). **6**, 242.

Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität von *IR*-Valenzschwingungsbanden und der Elektronenstruktur von funktionellen Gruppen in aromatischen Verbindungen (E. Lippert und M. Vogel). **9**, 133.

Lösungsmittelgemische, Äquivalentleitfähigkeit von Elektrolyten in —. I. Kaliumchlorid in Wasser-Methanol (N. G. Foster und E. S. Amis). **3**, 365. — II/III. Tetraäthylammoniumbromid und Tetraäthylammoniumpikrat in Wasser-Methanol (N. G. Foster und E. S. Amis). **7**, 360. — IV. Tetraäthylammoniumpikrat in Methanol-Äthanol (R. Whorton und E. S. Amis). **8**, 9.

—, Dissoziation schwacher Säuren in — (H. Wilski und G. Kortüm). **5**, 333.

—, Leitfähigkeit von Tetraäthylammoniumjodid in — (G. Kortüm, S. D. Gokhale und H. Wilski). **4**, 286.

Lösungsreaktionen, schnell verlaufende, spektralphotometrische Untersuchungen. Die Reaktion $H_2SO_3 + I_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2\,HI$ (G. v. Bünau und M. Eigen). **7**, 108.

Magnesiumoxyd, Katalyse des Ozonzerfalls (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 60, 62, 68.
Magnetische Phänomene bei der Entmischung von Kupfer-Kobalt-Mischkristallen (A. Knappwost und F. Ulrich). **6**, 151.
Magnetische Suszeptibilität siehe Suszeptibilität, magnetische.
Magnetisches Verhalten von Elektrolytchrom (R. Lingelbach). **5**, 273.
Magnetokatalytischer Effekt (G.-M. Schwab und H. Goetzeler). **2**, 1; **4**, 148.
Manganate, Absorptionskurven (K. Böke). **10**, 75.
Mangan(II)-chloridlösungen, Konzentrationseinfluß auf die Absorptionsbanden wäßriger — (H. L. Schläfer). **6**, 201.
Mangandicyclopentadienyl, Parawasserstoff-Umwandlung an — (G.-M. Schwab, J. Voitländer und A. Bäumel). **10**, 343.
Mangan(II)-Tetraquo-Komplex, Elektronenaffinitätsspektrum (H. L. Schläfer. **3**, 263.
—, quantentheoretische Untersuchung der Lichtabsorption (H. L. Schläfer). **4**, 116.
Marmor, Gefüge (K. Torkar und P. Paulitsch). **3**, 35.
Massenspektrometrische Untersuchungen von Wandreaktionen organischer Moleküle bei hohen Temperaturen (O. Osberghaus und R. Taubert). **4**, 264.
Mechanismus der ε-Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser (F. Wiloth). **5**, 66. — (J. Dörr und F. Wiloth). **8**, 67.
— der Chromabscheidung durch elektrolytische Reduktion von Chromsäure (H. Gerischer und M. Käppel). **8**, 258.
— der elektrolytischen Wasserstoffabscheidung, Zusammenhang mit der Adsorptionsenergie des atomaren Wasserstoffs an verschiedenen Metallen (H. Gerischer). **8**, 137.
— der Reduktion von Permanganat durch Ameisensäure zu MnO_2 (E. Abel). **8**, 127.
— der Säuredissoziation am Beispiel der protolytischen Reaktion des angeregten β-Naphthols (A. Weller). **3**, 238.
— der Wasserstoffentwicklung aus alkalischer Lösung von Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd (E. Abel). **7**, 101.
Membranen, geladene, und Elektrodiffusion in freier Lösung. (Das allgemeine, zeitunabhängige Integral der *Nernst-Planck*schen Ionen-Bewegungsgleichungen für beliebige Elektrolyte) (R. Schlögl). **1**, 305.
Membranpotentiale an Actomyosinmembranen (G. Richter und K. F. Bonhoeffer). **5**, 294.
Merocyanine, Änderung der Ultraviolett-Absorptionsspektren durch Protonenaustausch mit Alkoholen als Lösungsmittel bei normaler und tiefer Temperatur (D. Lauerer, M. Coenen, M. Pestemer und G. Scheibe). **10**, 236.
Mesonaphthodianthron, typische Farbkurve (G. Kortüm, W. Theilacker und V. Braun). **2**, 192.
Metalle, Katalyse des Ozonzerfalls (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 73.
Metallorganische Verbindungen, Parawasserstoffumwandlung durch — (G.-M. Schwab und J. Voitländer). **3**, 341.
Methan, Massenspektrum (O. Osberghaus und R. Taubert). **4**, 264.
Methanol-Äthanol-Gemische, Leitfähigkeit von Tetraäthylammoniumpikrat in — (R. Whorton und E. S. Amis). **8**, 9.

Methanol-Wasser-Gemische, Leitfähigkeit von Tetraäthylammonium-bromid und -pikrat in — (N. C. Foster und E. S. Amis). **7**, 360.
Methylchlorid, Massenspektrum (O. Osberghaus und R. Taubert). **4**, 264.
Methylmethacrylat, Kinetik des *Trommsdorff*-Effektes (G. V. Schulz). **8**, 290.
Methylnonane, Intensität der *C-H*-Deformationsschwingungsbanden (H. Luther und G. Czerwony). **6**, 286.
Micellengröße von Buttersäure in wäßrigen Lösungen (M. Davies und D. M. L. Griffiths). **6**, 143.
Mischkörpertheorie, Anwendung auf Gesteinsgefüge. (K. Torkar und P. Paulitsch). **3**, 34.
Mischkristalle von *Cu-Co*, magnetische Phänomene bei der Entmischung (A. Knappwost und F. Ulrich). **6**, 151.
— von *Cu-Fe*, Kohärenzbereiche bei der Ausscheidung aus übersättigten — (A. Knappwost). **4**, 364.
—, Reaktionssteigerung a. den Korngrenzen von — (L. Graf u. H. Klatte). **10**, 306.
— des Spinells $FeO \cdot Al_2O_3$ mit Fe_3O_4 und Al_2O_3 (A. Hoffmann und W. A. Fischer). **7**, 80.
— siehe auch feste Lösungen.
Mischphasen und Unerreichbarkeitssatz (R. Haase). **9**, 367.
Mischungsfunktionen, Konzentrationsverlauf thermodynamischer — (H. Röck und W. Schröder). **9**, 277.
Mischwärme, partielle molare, von Cyclohexan in Anilin (H. Röck und G. Schneider). **8**, 171.
Mischwärmen, Kalorimeter zur Messung kleiner — an binären flüssigen Systemen (H. Brandt). **2**, 104.
Moleküldimensionen von Polymethylmethacrylat in verschiedenen Lösungsmitteln nach der Streulichtmethode (H.-J. Cantow und O. Bodmann). **3**, 65.
Moleküle, Wechselwirkungsenergien und Wechselwirkungsradien zwischen stark polaren — und Dipolschwärmen (E. Lippert). **6**, 125.
Molekülgleichgewichte von Essigsäure in Benzol und wäßrigen Lösungen (M. Davies und D. M. L. Griffiths). **2**, 353.
— und Micellengröße von Buttersäure in wäßrigen Lösungen (M. Davies und D. M. L. Griffiths). **6**, 143.
Molekulargewicht, Zusammenhang zwischen — und Viskositätszahl von Polystyrolen im Bereich von M = 1000 bis 5000000 auf Grund von Sedimentations- und Diffusionsmessungen (G. Meyerhoff). **4**, 335.
Molekulargewichtsbestimmung, ebullioskopische, an hemikolloiden Polystyrolen und Polymethacrylaten nach einem neuen Verfahren und die Beziehung zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht (K. G. Schön und G. V. Schulz). **2**, 197.
— von Polymethacrylsäuremethylestern in Lösungen durch Streulichtmessungen (H.-J. Cantow und G. V. Schulz). **2**, 117.
Molwärme der Salzsäure (E. Wicke, M. Eigen und Th. Ackermann). **1**, 353.

Nachlieferungsimpedanz (H. Gerischer). **1**, 297.
Naphthalin, Adsorption an dünnen Nickelschichten (R. Suhrmann und K. Schulz). **1**, 94.

Naphthalin, Intensität und Polarisation der langwelligsten Übergänge bei — nach dem Elektronengasmodell (H.-H. Perkampus). **2**, 164.
—, Löslichkeit in Äthylen (E. U. Franck). **6**, 352.
Naphthochinon, Verbrennungswärme und Resonanzenergie (A. Magnus). **9**, 141.
α, β-Naphtho-2,3-diphenyl-1,2,3-triazolium-Ion, Fluoreszenz und Verhalten bei der Einbettung in Ultramid (H. Hinrichs). **2**, 44.
β-Naphthol, protolytische Reaktion des angeregten — als Beispiel für den Reaktionsmechanismus der Säuredissoziation (A. Weller). **3**, 238.
Natriumchlorid, Oberflächenenergie von atomisiertem — (E. D. Jones, D. S. Burgess und E. S. Amis). **4**, 220.
—, Zähigkeit wäßriger Lösungen (M. Kaminsky). **8**, 173.
Natriumnitrat, Raman-Spektrum der Schmelze (W. Bues). **10**, 1.
—, spezifische Leitfähigkeit der Schmelze (C. Kröger und P. Weisgerber). **5**, 201.
Natriumoxyd, Katalyse des Ozonzerfalls (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 60.
Natriumsulfat, Zähigkeit wäßriger Lösungen (M. Kaminsky). **5**, 154.
Natriumsulfit, Kinetik der Autoxydation im Dunkeln (G.-M. Schwab und M. Strohmeyer). **7**, 132.
Nebengruppenelemente, katalytische Wirkung der Oxyde der — auf den Ozonzerfall (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 72.
*Nernst-Planck*sche Ionen-Bewegungsgleichungen (R. Schlögl). **1**, 305.
Nernst-Riesenfeld-Kette (K. F. Bonhoeffer, M. Kahlweit und H. Strehlow). **1**, 23.
Neutralisationsreaktionen, Kinetik (M. Eigen). **1**, 197.
Neutralrot, spektralphotometrische Untersuchungen. I. Prototropiegleichgewichte und Normaltemperaturspektren im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich. (P. Bartels). **9**, 74. — II. Assoziationsverhalten in wäßriger Lösung (P. Bartels). **9**, 95.
N-Heterocyclen, homologe sechsgliedrige, Tieftemperaturspektren (V. Zanker). **2**, 52.
Nickel, Diffusion in Spinellen und Oxyden (R. Lindner und Å. Åkerström). **6**, 162.
Nickel-Diaminin-Komplexe, Absorptionskurven (K. Böke). **10**, 79.
Nickel-Einkristalle, Versetzungen beim Abbau (M. Drechsler, G. Pankow und R. Vanselow). **4**, 249.
Nickelfilme, Chemisorption von Wasserdampf und Kohlendioxyd an aufgedampften, durchsichtigen — (R. Suhrmann und G. Wedler). **10**, 184.
Nickel(II)-Ion, Änderungen des Termsystems beim Einbau in tetraedrische und tetragonale Komplexe (H. Hartmann und H. Fischer-Wasels). **4**, 297.
Nickel-Komplexe, Absorptionsspektren (C. Furlani). **10**, 291.
—, Feinstruktur der Röntgen-*K*-Absorptionskante (E. Kauer). **6**, 105.
Nickel(II)-oxyd, Katalyse des Ozonzerfalls (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 77, 78.
—, Kinetik der Reduktion mit Wasserstoff (K. Hauffe und A. Rahmel). **1**, 104.
—, Oxydation von Kohlenmonoxyd an — (G.-M. Schwab und J. Block). **1**, 46.
Nickel(III)-oxyd, Katalyse des Ozonzerfalls (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 78.

Nickelsalze, paramagnetische Resonanzmessungen (E. Lutze). **8**, 43.
Nickelschichten, Ermittlung der elektronischen Wechselwirkung zwischen absorbierten Fremdmolekeln und der Oberfläche dünner — bei niedrigen Temperaturen durch elektrische Widerstandsmessung (R. Suhrmann und K. Schulz). **1**, 69.
Nitrobenzol, Absorptionsspektrum (H. Seelentag). **9**, 391.
—, Fluoreszenzlöschung durch — (H. Seelentag). **9**, 373.
Nitroverbindungen, spektroskopische Untersuchung der Fluoreszenz von — (E. Lippert). **2**, 328.
Normalpotentiale von Rubidium und Kalium in Formamid (Th. Pavlopoulos und H. Strehlow). **2**, 94.
— von Schwermetallen in Formamid (Th. Pavlopoulos und H. Strehlow). **2**, 98.
Nullpunkt, Satz von der Unerreichbarkeit des absoluten — (R. Haase). **9**, 355.

Oberflächenenergie von atomisiertem Natriumchlorid (E. D. Jones, D. S. Burgess und E. S. Amis). **4**, 220.
Organische Verbindungen, Strahlenchemie von in Wasser gelösten — (J. H. Baxendale und D. H. Smithies). **7**, 242.
Orientierungs-Feldeffekt der elektrischen Leitung in Polyelektrolytlösungen (M. Eigen und G. Schwarz). **4**, 380.
Osmose, Theorie der anomalen — (R. Schlögl). **3**, 73.
Oxime, Infrarot-Untersuchungen. I. Assoziation der Oxime über Wasserstoffbrücken (S. Califano und W. Lüttke). **5**, 240. — II. Schwingungsspektren des Formaldoxims und des Acetonoxims (S. Califano und W. Lüttke). **6**, 83.
Oxyacridine, Absorptionsspektren (H.-H. Perkampus). **6**, 18.
Oxydation von Formaldehyd, Einfluß von Hydroxylion (E. Abel). **1**, 98.
— von Kohlenmonoxyd an definiert halbleitenden Oxyden (G.-M. Schwab und J. Block). **1**, 42.
— in Kohlenwasserstoffen, Eisen-Katalyse (A. Gemant). **9**, 245.
Oxyde, Auflösung in verdünnten Säuren (H.-J. Engell). **7**, 158.
—, Katalyse des Distickstoffoxyd-Zerfalls (G.-M. Schwab und J. Block). **1**, 42. — (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 68.
—, — des Ozonzerfalls (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 56, 72.
Oxydsysteme, Selbstdiffusion und Reaktion in — (R. Lindner und Å. Åkerström). **6**, 162.
Oxyphenazine, Absorptionsspektren (H. H. Perkampus). **6**, 18. — (R. Suhrmann und H. H. Perkampus). **2**, 290.
Ozon, katalytischer Zerfall (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 56, 72.
—, Oxydationswirkung (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 72.

Parachinone, Verbrennungswärmen und Resonanzenergien (A. Magnus). **9**, 141.
Paraffine, Intensität der *C-H*-Deformationsschwingungsbanden (H. Luther und G. Czerwony). **6**, 286.
Paraffingatsch, Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in — (S. Peter und M. Weinert). **9**, 49.
—, Löslichkeit von H_2, CO, CO_2 und Wasserdampf in — (S. Peter und M. Weinert). **5**, 114.

Paramagnetische Resonanzdispersion und -absorption in Kristallpulvern (E. Lutze). **8**, 32.
Parawasserstoff-Umwandlung durch Biradikale (G.-M. Schwab und A. Bäumel) **10**, 347.
— an Mangandicyclopentadienyl (G.-M. Schwab, J. Voitländer und A. Bäumel). **10**, 343.
— durch metallorganische Verbindungen (G.-M. Schwab und J. Voitländer). **3**, 341.
—, Verhalten von Dicyclopentadienyl- und Diindenylmetallkomplexen (E. Ruch) **6**, 356. — (J. Voitländer). **6**, 371.
Passiveisen, Potentialdifferenz (K. J. Vetter). **4**, 165.
—, Aktivierung (K. G. Weil und K. F. Bonhoeffer). **4**, 183.
Passivität des Eisens in neutralen und schwach sauren Lösungen (K. G. Weil und K. F. Bonhoeffer). **4**, 175.
Pentacen, Intensität und Polarisation der langwelligsten Übergänge bei — nach dem Elektronengasmodell (H.-H. Perkampus). **2**, 171.
Pentacenchinon, Verbrennungswärme und Resonanzenergie (A. Magnus). **9**, 141,
Perfluormethylcyclohexan-Tetrachlorkohlenstoff-Gemische, Entmischungskurve (A. Münster und K. Sagel). **7**, 300.
Permanganat, Reduktion durch Ameisensäure zu MnO_2 (E. Abel). **8**, 127.
Phenanthrenchinon, Verbrennungswärme und Resonanzenergie (A. Magnus). **9**, 141.
o-Phenanthrolin-Komplexe, UV-Absorptionsspektren (H. L. Schläfer). **8**, 373.
Phenazin, Absorptionsspektrum (H. H. Perkampus). **6**, 21, 24.
Phenylchinolincarbonsaures Kalium, Verteilung zwischen Wasser und Chinolin (M. Kahlweit, H. Strehlow und C. S. Hocking). **4**, 213.
Phosphoreszenz beim Acridinorangekation (V. Zanker). **8**, 20.
Phosphoroxychlorid, Überführungsmessungen in — (V. Gutmann und R. Himml). **4**, 157.
Photochemische Untersuchungen im Schumann-Ultraviolett. Nr. 9: Die Krypton-Lampe, eine neue Lichtquelle für das fernste Ultraviolett. Die durch Krypton sensibilisierte Ammoniakbildung (W. E. Groth). **1**, 300. — Nr. 10: Die photochemische Zersetzung des Propans (W. E. Groth und G. Scharfe). **2**, 142.
Photochemischer Zerfall von Chromylchlorid (G.-M. Schwab und S. Prakash). **6**, 387.
Photochromie der Dehydrodianthrone (G. Kortüm, W. Theilacker und V. Braun). **2**, 179.
Photolyse von Wasserstoffperoxyd in wäßriger Hydrazin-Lösung (H. A. Dewhurst und M. Burton). **7**, 27.
Photosynthese, Primärprozeß (H. T. Witt). **4**, 120.
Pikrinsäure, Leitfähigkeitsmessungen an — in Wasser-Äthanol-Mischungen (G. Kortüm, und H. Wilski). **2**, 256.
Platin, katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd an metallischem — (R. Gerischer und H. Gerischer). **6**, 178.
Platinschwarz, Katalyse des Ozonzerfalls (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 74, 75.

Polarisation und Intensität der langwelligsten Übergänge bei den Acenen nach dem Elektronengasmodell (H.-H. Perkampus). **2**, 160.
— siehe auch Elektrodenpolarisation.
Polarisationsimpedanz einer Elektrode (H. Gerischer). **1**, 283.
Polarographische Anwendung der *Randles-Gerischer*-schen Theorie der Wechselspannungspolarisation (T. Kambara). **5**, 52.
Polarographische Bestimmung der Dissoziationsgeschwindigkeit von Säuren (P. Rüetschi). **5**, 323. — (P. Rüetschi und W. Vielstich). **4**, 124.
Polarographisches Verhalten von Zink in stark alkalischen Lösungen (Th. P. Dirkse). **5**, 1.
Polyacene, Tieftemperaturspektren (V. Zanker). **2**, 54.
Polyelektrolyte, Leitfähigkeitsmessungen (U. Schindewolf). **1**, 134.
Polyelektrolytgele und Ionenaustauschreaktionen (S. A. Rice und F. E. Harris). **8**, 207.
Polyelektrolytlösungen, Orientierungs-Feldeffekt der elektrischen Leitung in — (M. Eigen und G. Schwarz). **4**, 380.
Polymerisation von ε-Caprolactam in Gegenwart von Wasser (F. Wiloth). **5**, 66. — (J. Dörr und F. Wiloth). **8**, 67.
Polymerisationskinetik in hochkonzentrierten Systemen. Zur Kinetik des *Trommsdorff*-Effekts an Methylmethacrylat (G. V. Schulz). **8**, 290.
Polymethacrylate, ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen an hemikolloiden — und die Beziehung zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht (K. G. Schön und G. V. Schulz). **2**, 197.
Polymethacrylsäuremethylester, Streulichtmessungen an Lösungen von —. 1. Konstruktion eines Streulichtphotometers und dessen Eichung durch Messung im Rayleighbereich (H.-J. Cantow und G. V. Schulz). **1**, 365. — 2. Bestimmungen des Molekulargewichtes und der räumlichen Abmessung der Molekülknäuel durch Messung der Winkel- und Wellenlängenabhängigkeit des Streulichtes (H.-J. Cantow und G. V. Schulz). **2**, 117. — 3. Molekülдimensionen in verschiedenen Lösungsmitteln nach der Streulichtmethode H.-J. Cantow und O. Bodmann). **3**, 65.
—, Zersetzung in Lösung unter dem Einfluß von ^{60}Co-Gamma-Strahlen (A. Henglein, M. Boysen und W. Schnabel). **10**, 137.
Polyphosphate, Leitfähigkeitsmessungen (U. Schindewolf). **1**, 134.
Polyphosphatlösungen, strömende, Anisotropie der Leitfähigkeit (U. Schindewolf). **1**, 129.
Polystyrole, Dielektrizitätskonstante in Benzol (H. Hartmann und R. Jaenicke). **6**, 220.
—, Diffusion und Kapillarströmung indifferenter Gase in glasartigen — (G. V. Schulz und H. Gerrens). **7**, 182.
—, ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen an hemikolloiden — und die Beziehung zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht (K. G. Schön und G. V. Schulz). **2**, 197.
—, Lichtzerstreuungsmessungen (G. Meyerhoff). **4**, 339.
—, Temperaturabhängigkeit der Lichtzerstreuung in Cyclohexan- und Methyläthylketon-Lösungen (H.-J. Cantow). **7**, 58.

Polystyrole, thermodynamische Untersuchung der Beziehungen zwischen Glas, Schmelze und Lösung (G. V. Schulz, K. v. Günner und H. Gerrens). **4**, 192.
—, Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Viskositätszahl auf Grund von Sedimentations- und Diffusionsmessungen (G. Meyerhoff). **4**, 335.
Polyvinylacetat, Dielektrizitätskonstanten in Benzol (H. Hartmann und R. Jaenicke). **6**, 220.
Porenmembranen, Verhalten geladener — bei Stromdurchgang (R. Schlögl und U. Schödel). **5**, 372.
Potentialdifferenz innerhalb der Passivschicht des Eisens (K. J. Vetter). **4**, 165.
Potentialumkehr des *Joshi*-Effektes (S. R. Mohanty). **4**, 233. — (S. R. Mohanty und T. R. Bhat). **9**, 180.
Potentialverlauf entlang der Molekülkette im verfeinerten eindimensionalen Elektronengasmodell. Untersuchung am Wasserstoffmolekülion (W. Huber, J. F. Hornig und H. Kuhn). **9**, 1.
Primärprozeß der Photosynthese (H. T. Witt). **4**, 120.
Promotore in festen Katalysatoren, Elektronenbeugungsuntersuchung (S. Yamaguchi). **7**, 115.
Propan, Massenspektrum (O. Osberghaus und R. Taubert). **4**, 264.
—, photochemische Zersetzung (W. E. Groth und G. Scharfe). **2**, 142.
Proton (Hydroniumion), Zustand in wäßriger Lösung (E. Wicke, M. Eigen und Th. Ackermann). **1**, 340.
Prototropiegleichgewichte von Neutralrot (P. Bartels). **9**, 74.
p-T-x-Phasendiagramm des Systems Blei-Schwefel (J. Bloem und F. A. Kröger). **7**, 1.
Pyren, Fluoreszenzspektrum (Th. Förster und K. Kasper). **1**, 276.
Pyridine, infrarotspektroskopische Untersuchungen (G. Costa und P. Blasina). **4**, 24.
Pyridin-*N*-oxyde, infrarotspektroskopische Untersuchungen (G. Costa und P. Blasina). **4**, 24.
Pyridin-Wasser-Mischungen, Leitfähigkeit von 2,6-Dinitrophenol in — (H. Wilski und G. Kortüm). **5**, 333.

Quantenmechanische und klassische Deutung des anomalen Diamagnetismus des Graphits (A. Knappwost). **8**, 352.
Quantentheoretische Untersuchung der Lichtabsorption der Ionen $[Mn(H_2O)_4]^{2+}$ und $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (H. L. Schläfer). **4**, 116.
Quarz, dielektrischer Verlust in — bei tiefen Temperaturen (J. M. Stevels, C. van Amerongen und J. Volger). **3**, 382.
—, Löslichkeit in Wasserdampf (E. U. Franck). **6**, 354.
Quecksilber(I)-chlorid, Oxydation mit Chlor (G.-M. Schwab und S. Riethmayer). **7**, 342.
Quecksilber-Hypersensibilisierung, Abhängigkeit von der Feuchtigkeit der Emulsion (P. Schwankl). **8**, 249.
Quecksilberkobaltcarbonyl, Absorptionskurve (K. Böke). **10**, 63.
Quecksilber-Quecksilberionen-Elektrode, Kinetik (H. Gerischer und K.-E. Staubach). **6**, 118.

Radioindikator, Bestimmung der Löslichkeit eines Festkörpers mit Hilfe eines — (P. Jordan). **9**, 187.
Raman-Effekt und innere Rotation von Diphenylderivaten (G. Kortüm und H. Maier). **7**, 207.
Raman-Spektren deuterierter Germane (L. P. Lindemann und M. K. Wilson). **9**, 29.
— der Nitrate von *Li*, *Na*, *K* und *Ag* in der Schmelze (W. Bues). **10**, 1.
*Randles-Gerischer*sche Theorie der Wechselspannungspolarisation, Verallgemeinerung und polarographische Anwendung (T. Kambara). **5**, 52.
Reaktionen, bimolekulare, Beziehung zwischen Diffusionskoeffizient und Geschwindigkeitskonstante von — — in Lösung (G. V. Schulz). **8**, 284.
— im festen Zustand, Silikatbildung (R. Lindner). **6**, 129.
—, strahlenchemische: Zersetzung des Polymethacrylsäuremethylesters in Lösung unter dem Einfluß von ^{60}Co-Gamma-Strahlen (A. Henglein, M. Boysen und W. Schnabel). **10**, 137.
— in Verbrennungsgasen, Untersuchung mittels einer Strömungsmethode (C. Franze). **10**, 161.
Reaktionsfähigkeit, erhöhte, an Korngrenzen von Mischkristallen (L. Graf und H. Klatte). **10**, 306.
Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion $[Cd(CN)_4]^{--} \cdot aq \rightleftharpoons [Cd(CN)_3]^{-} \cdot aq + CN^{-} \cdot aq$ (H. Gerischer). **2**, 79.
Reaktionsgeschwindigkeiten der Teilreaktionen bei der elektrolytischen Wasserstoffabscheidung (H. Gerischer). **8**, 149.
Reaktionskinetik in Elektrolytlösungen (M. Eigen). **1**, 177.
— siehe auch Kinetik.
Reaktionsmechanismus siehe Mechanismus.
Rechenschema für Folge- und Kettenreaktionen unter Berücksichtigung der Chlorknallgaskette (O. Bobleter). **4**, 1.
Reduktion von Nickeloxyd mit Wasserstoff, Kinetik (K. Hauffe und A. Rahmel). **1**, 104.
— elektrolytische, von Chromsäure (H. Gerischer und M. Köppel). **8**, 258.
— von Permanganat durch Ameisensäure zu MnO_2 (E. Abel). **8**, 127.
Relaxation in Elektrolytlösungen (M. Eigen). **1**, 177.
Resonanzdispersion und -absorption in Kristallpulvern (E. Lutze). **8**, 32.
Resonanzenergie der Parachinone (A. Magnus). **9**, 141.
Röntgen-*K*-Absorptionskante, Feinstruktur der — von Komplexverbindungen (K. Böke). **10**, 45, 59. — (E. Kauer). **6**, 105.
Röntgenkleinwinkelstreuung, interpartikuläre Interferenzeffekte (O. Kratky und G. Porod). **7**, 236.
Röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung in Kristallen. Apparatur und Meßverfahren (B. Wagner, H. Witte und E. Wölfel). **3**, 273.
— — — in Aluminium (H. Bensch, H. Witte und E. Wölfel). **1**, 256; **4**, 65.
— — — in Calciumfluorid (A. Weiss, H. Witte und E. Wölfel). **10**, 98.
— — — in Lithiumfluorid (J. Krug, H. Witte und E. Wölfel). **4**, 36.
— — — in Steinsalz (H. Witte und E. Wölfel). **3**, 296.
— Strukturuntersuchung einer gesättigten Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff (K. Grjotheim und J. Krogh-Moe). **5**, 284.

Röntgenographische Teilchengrößenbestimmung von Graphit (A. Knappwost). **8**, 359.
Röntgenstrahlen, Dosismessung mit wäßriger Eisen(II)-sulfatlösung (S. Rösinger). **10**, 310.
Rotation, innere, von Diphenylderivaten (G. Kortüm und H. Maier). **7**, 207.
Rubidium, Normalpotential in Formamid (Th. Pavlopoulos und H. Strehlow). **2**, 94.

Sättigungszustand leichtlöslicher Salze (H. Tollert). **6**, 242.
Säuredissoziation, Reaktionsmechanismus am Beispiel der protolytischen Reaktion des angeregten β-Naphthols (A. Weller). **3**, 238.
Säuren, Auflösung von Oxyden in verdünnten — (H.-J. Engell). **7**, 158.
—, Dissoziation schwacher — in Lösungsmittelgemischen (H. Wilski und G. Kortüm). **5**, 333.
—, polarographische Bestimmung der Dissoziationsgeschwindigkeit (P. Rüetschi). **5**, 323. — (P. Rüetschi und W. Vielstich). **4**, 124.
Salol, lineare Kristallisationsgeschwindigkeit (G. Micus und U. Troltenier). **2**, 230, 235. — (K. Neumann und G. Micus). **2**, 25.
Salze, kinetische und stationäre Bestimmung von Lösungsgleichgewichten leichtlöslicher — (H. Tollert). **6**, 242.
Salzeffekt, kinetischer, bei hohen Ionenstärken (G.-M. Schwab und S. Krawczynski). **8**, 1.
Salzsäure, Äquivalentleitfähigkeit bei hohen Temperaturen (E. U. Franck). **8**, 193.
—, Aktivitätskoeffizient (M. Kahlweit). **6**, 45. – (E. Wicke, M. Eigen und Th. Ackermann). **1**, 358.
—, Molwärme (E. Wicke, M. Eigen und Th. Ackermann). **1**, 353.
—, Verdünnungswärme (E. Wicke, M. Eigen und Th. Ackermann). **1**, 358.
— siehe auch Chlorwasserstoff.
Salzschmelzen, Leitfähigkeitsmessungen unter Berücksichtigung der Polarisationserscheinungen (C. Kröger und P. Weisgerber). **5**, 192.
Sauerstoff, Adsorption an Chrom(III)-oxyd bei 500° (S. W. Weller und St. E. Voltz). **5**, 107.
—, Adsorption an dünnen Nickelschichten (R. Suhrmann und K. Schulz). **1**, 79, 90.
Schichtenreaktionen bei Cellulosederivaten (J. Schurz). **5**, 269.
Schmelzen der Hochpolymeren (A. Münster). **1**, 267.
—, unterkühlte, Grenzflächentemperatur bei der Kristallisation (G. Micus und U. Troltenier). **2**, 229.
Schmelzpunkt, Schärfe des — von Stoffen mit negativem Volumensprung am Schmelzpunkt am Beispiel des Wismuts (A. Knappwost). **2**, 320.
Schumann-Ultraviolett, photochemische Untersuchungen im – . Nr. 9: Die Krypton-Lampe, eine neue Lichtquelle für das fernste Ultraviolett. Die durch Krypton sensibilisierte Ammoniakbildung (W. E. Groth). **1**, 300. – Nr. 10: Photochemische Zersetzung des Propans (W. E. Groth und G. Scharfe). **2**, 142.

Schwärzungen, Verstärkung des latenten Bildes im Bereich geringer — (P. Schwankl). **8**, 240.
Schwefel, röntgenographische Strukturuntersuchung einer gesättigten Lösung von — in Schwefelkohlenstoff (K. Grjotheim und J. Kregh-Moe). **5**, 284.
Schwefelsäure, Viskosität (G.-M. Schwab und E. Kolb). **3**, 52.
Schwermetalle, Normalpotentiale in Formamid (Th. Pavlopoulos und H. Strehlow). **2**, 98.
Schwingungsspektrum von Formaldoxim und Acetonoxim (S. Califano und W. Lüttke). **6**, 83.
— und Struktur des Borsäuremethylesters (H. J. Becher). **2**, 276.
Sedimentationskonstanten von Polystyrolen (G. Meyerhoff). **4**, 342.
Seifensole, Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit in bewegten — (K. Heckmann). **9**, 318.
Selbstdiffusion und Reaktion in Oxyd- und Spinellsystemen (R. Lindner und Å. Åkerström). **6**, 162.
Selbstdiffusionskoeffizient des Zinntetramethyls (W. Bambynek und V. Freise) **7**, 317.
Selektivität eines Kationenaustauschers für Kalium-Ionen (D. Woermann, K. F. Bonhoeffer und F. Helfferich). **8**, 265.
Silberbromid, Bildungsenthalpie (E. Kordes und L. Libera). **1**, 230.
—, Bromtension (E. Kordes und L. Libera). **1**, 229.
—, elektrophoretische Beweglichkeit (H. J. Oel). **5**, 50.
Silberchlorid, Bildungsenthalpie (E. Kordes und L. Libera). **1**, 228.
—, Chlortension (E. Kordes und L. Libera). **1**, 225.
Silber(I)-halogenide, Bestimmung der Dissoziationsdampfdrucke nach der Anlaufmethode (E. Kordes und L. Libera). **1**, 211.
Silberjodid, Bildungsenthalpie (E. Kordes und L. Libera). **1**, 233.
—, elektrische Leitfähigkeit bei verschiedenen Drucken (K. H. Lieser). **9**, 302.
—, Elektronen-Überführungszahlen von regulärem und hexagonalem — (W. Jost und K. Weiss). **2**, 112.
—, elektroosmotische und elektrophoretische Beweglichkeit (H. J. Oel). **5**, 40, 49.
—, Fehlordnung (W. Jost und J. Nölting). **7**, 383. — (K. H. Lieser). **5**, 125; **9**, 216, 302.
—, Jodtension (E. Kordes und L. Libera). **1**, 231.
—, spezifische Wärme und Umwandlungswärme (K. H. Lieser). **2**, 238.
—, thermische Ausdehnung (K. H. Lieser). **5**, 125.
Silber-Komplexionen, Kinetik der elektrolytischen Abscheidung (W. Vielstich und H. Gericher). **4**, 10.
Silbernitrat, Raman-Spektrum der Schmelze (W. Bues). **10**, 1.
Silber(I)-oxyd, Katalyse des Ozonzerfalls (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 76.
Silber(II)-oxyd, Katalyse des Ozonzerfalls (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 75, 76.
Silbersulfat, Löslichkeit in Wasser (P. Jordan). **9**, 213.
Silicium, Beweglichkeit in Calciummetasilikat (R. Lindner). **6**, 140.
Silikatbildung durch Reaktion im festen Zustand (R. Lindner). **6**,129.

Solvatochromie (H.-H. Perkampus). **6**, 18.
Soret-Effekt in Mischungen von Elektrolytlösungen (W. W. Karger). **5**, 232.
Spannungskorrosion (L. Graf und H. Klatte). **10**, 306.
Spannungsreihe in Formamid (Th. Pavlopoulos und H. Strehlow). **2**, 89.
Spektralaufnahmen von Detonationsflammen (G. Spener und H. G. Wagner). **2**, 312.
Spektralphotometrische Untersuchungen am Neutralrot (F. Bartels). **9**, 74, 95.
— schnell verlaufender Lösungsreaktionen. Die Reaktion $H_2SO_3 + I_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2\,HI$ (G. v. Bünau und M. Eigen). **7**, 108.
Spektroskopische Untersuchung der Fluoreszenz von Nitroverbindungen (E. Lippert). **2**, 328.
Spezifische Wärme von Silberjodid (K. H. Lieser). **2**, 238.
Spinellbildung (A. Hoffmann und W. A. Fischer). **7**, 80.
Spinelle, Selbstdiffusion und Reaktion in — (R. Lindner und Å. Åkerström). **6**, 162.
—, Bildung im festen Zustand (R. Lindner und Å. Åkerström). **6**, 172.
Stabilität von Elektrodenzuständen (U. F. Franck). **3**, 183.
Steinsalz, röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung (H. Witte und E. Wölfel). **3**, 296.
Stickoxydul siehe Distickstoffmonoxyd.
Stickstoff, Aufnahme durch Polystyrol (G. V. Schulz und H. Gerrens). **7**, 182.
—, Löslichkeit von Benzol in — (E. U. Franck). **6**, 353.
Stickstoff- und Stickstoff-Edelgas-Glimmentladungen, Bestimmung und Bildungsmechanismus von Atomkonzentrationen in — (W. Groth und P. Warneck). **10**, 323.
Stilben, UV-Absorptionsspektrum (W. Maier, A. Saupe und A. Englert). **10**, 273.
Strahlenchemie von in Wasser gelösten organischen Verbindungen (J. H. Baxendale und D. H. Smithies). **7**, 242.
Strahlenchemische Reaktionen: Zersetzung des Polymethacrylsäuremethylesters in Lösung unter dem Einfluß von ^{60}Co-Gamma-Strahlen (A. Henglein, M. Boysen und W. Schnabel). **10**, 137.
Strahlung, energiereiche, Wirkung auf Azofarbstoff-Utramidfolien (H. Hinrichs). **2**, 40.
Streulichtmessungen an Lösungen von Polymethacrylsäuremethylestern. 1. Konstruktion eines Streulichtphotometers und dessen Eichung durch Messungen im Raleighbereich (H.-J. Cantow und G. V. Schulz). **1**, 365. — 2. Bestimmungen des Molekulargewichtes und der räumlichen Abmessung der Molekülknäuel durch Messung der Winkel- und Wellenlängenabhängigkeit des Streulichtes (H.-J. Cantow und G. V. Schulz). **2**, 117. — 3. Moleküldimensionen in verschiedenen Lösungsmitteln nach der Streulichtmethode (H.-J. Cantow und O. Bodmann). **3**, 65.
Strömungsmethode zur Untersuchung von Reaktionen in Verbrennungsgasen (C. Franzen). **10**, 161.
Strukturuntersuchung, röntgenographische einer gesättigten Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff (K. Grjotheim und J. Krogh-Moe). **5**, 284.
Strukturviskosität des kristallin-flüssigen *p,p'*-Azoxyanisols (S. Peter und H. Peters). **3**, 103; (**4**, 248.)

Sulfit, Kinetik der Autoxydation (G.-M. Schwab und M. Strohmeyer). **7**, 132.
Sulfochlorierung des Heptans mit Hilfe von ^{60}Co-Gamma-Strahlen (A. Henglein und H. Url). **9**, 285.
Suszeptibilität, magnetische, von Chrom (R. Lingelbach). **5**, 273; **7**, 338. — (F. Wagenknecht). **7**, 332, 340.
— von Chrom(III)-oxyd (R. Lingelbach). **5**, 278.
— von Graphit (A. Knappwost). **8**, 363.
—, Messung aus der Absorption der paramagnetischen Resonanzkurve (E. Lutze). **8**, 48.

Tantal-Einkristalle, Versetzungen beim Abbau (M. Drechsler, G. Pankow und R. Vanselow). **4**, 249.
Teilchengrößenbestimmung, röntgenographische, von Graphit (A. Knappwost). **8**, 359.
Temperaturabhängigkeit der Lichtabsorption und Fluoreszenzintensität bei der Solvatochromie des 1,2,4-Trimethyl-3-oxyphenazins (R. Suhrmann und H.-H. Perkampus). **2**, 290.
Ternäre Systeme *Au-Cd-Hg* und *Au-Zn-Hg*, Gleichgewichte und kinetische Erscheinungen (H. Hartmann und K. Schölzel). **9**, 106.
Tetraäthylammoniumbromid, Leitfähigkeit in Wasser-Methanol (N. G. Foster und E. S. Amis). **7**, 360.
Tetraäthylammoniumjodid, Leitfähigkeit in Lösungsmittelgemischen (G. Kortüm, S. D. Gokhale und H. Wilski). **4**, 286.
Tetraäthylammoniumpikrat, Leitfähigkeit in Methanol-Äthanol (R. Whorton und E. S. Amis). **8**, 9.
—, — in Wasser-Methanol und Wasser-Äthanol (N. G. Foster und E. S. Amis). **7**, 360.
Tetracen, Intensität und Polarisation der langwelligsten Übergänge bei — nach dem Elektronengasmodell (H.-H. Perkampus). **2**, 171.
Tetracenchinon, Verbrennungswärme und Resonanzenergie (A. Magnus). **9**, 141.
Tetrachlorkohlenstoff-Perfluormethylcyclohexan-Gemische, Entmischungskurve (A. Münster und K. Sagel). **7**, 300.
1,3,6′,8′-Tetramethyldehydrodianthron, Absorptionsspektrum (G. Kortüm, W. Theilacker und V. Braun). **2**, 186.
—, Fluoreszenzspektrum (G. Kortüm, W. Theilacker und V. Braun). **2**, 194.
—, Termschema (G. Kortüm, W. Theilacker und V. Braun). **2**, 195.
Tetramethylmethan, Massenspektrum (O. Osberghaus und R. Taubert). **4**, 264.
Tetraquo-Komplex von Mn^{2+}, quantentheoretische Untersuchung der Lichtabsorption (H. L. Schläfer). **4**, 116.
Tetraquo-Komplexe von Fe^{2+} und Mn^{2+}, Elektronenaffinitätsspektren (H. L. Schläfer). **3**, 263.
Tetra(*t*)butyl-hexoxa-silamantan, sym., Struktur (G.-M. Schwab, J. Grabmaier und W. Simmler). **6**, 376.
Thallium(I)-chlorid, Oxydation mit Chlor (G.-M. Schwab und S. Riethmayer). **7**, 342.
Thallium(III)-oxyd, Katalyse des Ozonzerfalls (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 65.

Thermodynamik der Grenzflächenaktivität (J. Stauff). **10**, 24.
Thermodynamische Berechnung von Legierung-Schlacke-Gleichgewichten (C. Wagner). **8**, 342.
— Daten, Bestimmung aus der Temperaturabhängigkeit der Lichtzerstreuung hochmolekularer Stoffe in Lösung (H.-J. Cantow). **7**, 58.
— Funktionen der Systeme Äthylalkohol-Chlorbenzol, -Brombenzol, -Toluol bei 25° C (W. Schulze). **6**, 315.
— Konsistenz von Gleichgewichtsmessungen (R. Haase und W. Jost). **9**, 300.
— Mischungsfunktionen, Konzentrationsverlauf (H. Röck und W. Schröder). **9**, 277.
— Untersuchung der Beziehungen zwischen Glas, Schmelze und Lösung von Polystyrolen (G. V. Schulz, K. v. Günner und H. Gerrens). **4**, 192.
Tieftemperaturabsorption des Phosphoreszenzzustandes beim Acridinorangekation (V. Zanker). **8**, 20.
Tieftemperaturspektren einiger homologer sechsgliedriger *N*-Heterocyclen und ihre Entwicklung zu den Spektren der Acridinfarbstoffe (V. Zanker). **2**, 52.
Titan(III)-Hexaquo-Komplex, Elektronenaffinitätsspektrum (H. L. Schläfer). **3**, 263.
Titannitrid, Gleichgewicht der Bildung (A. Münster, G. Rinck und W. Ruppert). **9**, 228.
Titantetrachlorid, Entropie (A. Münster, G. Rinck und W. Ruppert). **9**, 228.
Titration mit Hochfrequenz unter Verwendung der *Huth-Kühn*-Schaltung (A. J. Arvia und P. H. Brodersen). **6**, 381.
Toluol, UV-Absorptionsspektrum (G. Kortüm und H. Maier). **7**, 211.
Toluol-Äthylalkohol-Gemische, thermodynamische Funktionen (W. Schulze). **6**, 315.
Trennung gelöster Stoffe durch Gegenstromdiffusion (N. Riehl und G. Wirths). **6**, 265.
1,2,4-Trimethyl-3-oxy-phenazin, Absorptionsspektrum (H.-H. Perkampus). **6**, 25, 29, 32, 38, 39.
—, Temperaturabhängigkeit der Lichtabsorption und Fluoreszenzintensität bei der Solvatochromie des — (R. Suhrmann und H.-H. Perkampus). **2**, 290.
Triphenylmethan, Adsorption an dünnen Nickelschichten (R. Suhrmann und K. Schulz). **1**, 94.
Trommsdorff-Effekt an Methylmethacrylat (G. V. Schulz). **8**, 290.

Überdruck, Messung von Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichten bei — (W. Jost, H. Röck, W. Schröder, L. Sieg und H. G. Wagner). **10**, 133.
Überführungsmessungen in Phosphoroxychlorid (V. Gutmann und R. Himml). **4**, 157.
Überführungszahlen von Li^+ und Cl^- in Chinolin (K. F. Bonhoeffer, M. Kahlweit und H. Strehlow). **1**, 30.
Übergänge, langwelligste, Intensität und Polarisation der — — bei den Acenen nach dem Elektronengasmodell (H.-H. Perkampus). **2**, 160.
Übergangselemente, *K*-Kanten-Feinstruktur von Komplexen der — Chrom bis Zink (K. Böke). **10**, 45, 49.

Übergangsmetalle, Absorptionsspektren von Komplexverbindungen der — (H. Hartmann). **4**, 376.
Überlagerung von Wechselstrom und Gleichstrom, Elektrodenpolarisation bei — (H. Gerischer). **1**, 278.
Ultrarot siehe Infrarot.
Ultraschallabsorption von Benzoesäure in Tetrachlorkohlenstoff (W. Maier und H. D. Rudolph). **10**, 83.
Ultraviolett, linear polarisiertes, zu Untersuchungen an der festen, kristallinflüssigen und normal-flüssigen Phase des *p,p'*-Azoxyanisols. (W. Maier und A. Saupe). **6**, 327.
Ultraviolett-Absorptionsspektren von Azoanisol, Azobenzol, Azoxyanisol, Azoxybenzol, Azoxythioanisol und Stilben (W. Maier, A. Saupe und A. Englert). **10**, 273.
— von Diphenylderivaten (G. Kortüm und H. Maier). **7**, 207.
— von innermolekular polarisierten konjugierten Systemen (Merocyanine); Änderung durch Protonenaustausch mit Alkoholen als Lösungsmittel bei normaler und tiefer Temperatur (D. Lauerer, M. Coenen, M. Pestemer und G. Scheibe). **10**, 236.
— von Komplexionen mit π-Elektronensystemen als Liganden. Komplexe mit *a,a'*-Dipyridyl und o-Phenanthrolin (H. L. Schläfer). **8**, 373.
— siehe auch Absorptionsspektren.
Umwandlungen II. Ordnung, Theorie (A. Münster). **1**, 259.
Umwandlungsmechanismus und Umwandlungswärme bei den Alkalisulfaten (H. F. Fischmeister). **7**, 91.
Umwandlungswärme von Silberjodid (K. H. Lieser). **2**, 238.
Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes (R. Haase). **9**, 355.

Vanadin-hexaharnstoff-perchlorat (H. Hartmann und C. Furlani). **9**, 173.
Vanadin(III)-Hexaquo-Komplex, Elektronenaffinitätsspektrum (H. L. Schläfer). **3**, 263.
Vanadin(III)-Komplexverbindungen, Theorie der Absorptionsspektren (H. Hartmann, C. Furlani und A. Bürger). **9**, 62.
—, Zuordnung der Spektralbanden (H. Hartmann und C. Furlani). **9**, 162.
Verbindungen, aromatische, Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität von *IR*-Valenzschwingungsbanden und der Elektronenstruktur von funktionellen Gruppen (E. Lippert und M. Vogel). **9**, 133.
—, organische, Strahlenchemie (J. H. Baxendale und D. H. Smithies). **7**, 242.
Verbrennungsgase, Untersuchung von Reaktionen in — mittels einer Strömungsmethode (C. Franze). **10**, 161.
Verbrennungswärme der Parachinone (A. Magnus). **9**, 141.
Verdampfung von Flüssigkeiten, Kinetik (K. Neumann). **2**, 215.
Verdampfungsgeschwindigkeit von festem Kalium (F. Hock und K. Neumann). **2**, 241; (**3**, 134).
- von flüssigem Cadmiumamalgam (G. Heitmann und O. Knacke). **7**, 225.
Verdampfungsgleichgewichte, Messung mit einer modernisierten Umlaufapparatur (H. Röck und L. Sieg). **3**, 355.
Verdampfungskoeffizient des flüssigen Kaliums (K. Neumann). **2**, 215; (**3**, 134).

Verdünnungswärme von Lithiumchlorid in wäßriger Lösung (E. Wicke, M. Eigen und Th. Ackermann). **1**, 360.
— von wäßriger Salzsäure (E. Wicke, M. Eigen und Th. Ackermann). **1**, 358.
Versetzungen beim Abbau von Wolfram-, Tantal- und Nickel-Einkristallen (M. Drechsler, G. Pankow und R. Vanselow). **4**, 249.
Verstärkung des latenten Bildes im Bereich geringer Schwärzungen (P. Schwankl). **8**, 240.
Vibrationsspektren einiger deuterierter Germane (L. P. Lindeman und M. K. Wilson). **9**, 29.
Viskosität von Schwefelsäure (G.-M. Schwab und E. Kolb). **3**, 52.
— von Wasser bei hohen Temperaturen (E. U. Franck). **8**, 111.
Viskositätsverhalten im Grenzbereich zwischen Nieder- und Hochmolekularen (G. Meyerhoff). **4**, 346.
Viskositätszahl, Beziehung zwischen — und Molekulargewicht bei hemikolloiden Polystyrolen und Polymethacrylaten (K. G. Schön und G. V. Schulz). **2**, 197.
—, Zusammenhang zwischen — und Molekulargewicht von Polystyrolen im Bereich von $M = 1000$—5000000 auf Grund von Sedimentations- und Diffusionsmessungen (G. Meyerhoff). **4**, 335.
Voltaspannung, elektrostatische Deutung des Dipoleinflusses auf die — (E. Lange). **7**, 96.

Wärme, spezifische, von Silberjodid (K. H. Lieser). **2**, 238.
Wandreaktionen organischer Moleküle, massenspektrometrische Untersuchungen (O. Osberghaus und R. Taubert). **4**, 264.
Wasser, Adsorption an dünnen Nickelschichten (R. Suhrmann und K. Schulz). **1**, 94.
—, Dielektrizitätskonstante bei hohen Temperaturen (E. U. Franck). **8**, 108.
—, überkritisches, Ionendissoziation (E. U. Franck). **8**, 202.
—, Ultrarotabsorption (E. Wicke, M. Eigen und Th. Ackermann). **1**, 361.
—, Viskosität bei hohen Temperaturen (E. U. Franck). **8**, 111.
Wasser-Pyridin-Mischungen, Leitfähigkeit von 2,6-Dinitrophenol in — (H. Wilski und G. Kortüm). **5**, 333.
Wasserdampf, Chemisorption von — an aufgedampften, durchsichtigen Nickelfilmen (R. Suhrmann und G. Wedler). **10**, 184.
—, hochverdichteter. I. Elektrolytische Leitfähigkeit in KCl-H_2O-Lösungen bis 750° C (E. U. Franck). **8**, 92. — II. Ionendissoziation von KCl in H_2O bis 750° C (E. U. Franck). **8**, 107. — III. Ionendissoziation von HCl, KOH und H_2O in überkritischem Wasser (E. U. Franck). **8**, 192.
—, Löslichkeit in Paraffingatsch (S. Peter und M. Weinert). **5**, 114.
—, Löslichkeit von Kaliumchlorid und Quarz in — (E. U. Franck). **6**, 354.
Wasserstoff, Adsorption an Chrom(III)-oxyd bei 500° (S. W. Weller und St. E. Voltz). **5**, 107.
—, — an dünnen Nickelschichten (R. Suhrmann und K. Schulz). **1**, 84, 90.
—, atomarer, Adsorptionsenergie an verschiedenen Metallen und deren Zusammenhang mit dem Mechanismus der elektrolytischen Wasserstoffabscheidung (H. Gerischer). **8**, 137.

Wasserstoff, Aufnahme durch Polystyrol (G. V. Schulz und H. Gerrens). **7**, 182.
—, Diffusionsgeschwindigkeit in Kohlenwasserstoffen bei hohen Drucken (S. Peter und M. Weinert). **9**, 49.
—, Entwicklung aus alkalischer Lösung von Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd (E. Abel). **7**, 101.
—, Löslichkeit in Paraffingatsch (S. Peter und M. Weinert). **5**, 114.
—, thermische Entmischung von ortho- und para- — bei tiefen Temperaturen (E. W. Becker, W. Henkes und U. Seifert). **5**, 90.
— siehe auch Parawasserstoff.
Wasserstoff-Abscheidung, elektrolytische, Zusammenhang zwischen Mechanismus und Adsorptionsenergie des atomaren Wasserstoffs an verschiedenen Metallen (H. Gerischer). **8**, 137.
Wasserstoffbrücken, Assoziation der Oxime über — (S. Califano und W. Lüttke). **5**, 240.
Wasserstoff-Deuterium-Austausch an Zinkoxyd-Katalysatoren, Aktivierungsenergien (E. Molinari). **6**, 3.
Wasserstoffionenbeweglichkeit, anomale (E. Wicke, M. Eigen und Th. Ackermann). **1**, 362.
Wasserstoffmolekül-Ion, Untersuchung mit der Elektronengasmethode (H. Kuhn, W. Huber und H. Engelstätter). **1**, 142. — (W. Huber, J. F. Hornig und H. Kuhn). **9**, 1.
Wasserstoffperoxyd, katalytische Zersetzung an metallischem Platin (R. Gerischer und H. Gerischer). **6**, 178.
—, Photolyse in wäßriger Hydrazin-Lösung (H. A. Dewhurst und M. Burton). **7**, 27.
—, Wasserstoffentwicklung aus alkalischer Lösung von Formaldehyd und — (E. Abel). **7**, 101.
Wechselspannungspolarisation, *Randles-Gerischer*sche Theorie (T. Kambara). **5**, 52.
Wechselspannungs-Polarographie, Anwendung der *Randles-Gerischer*schen Theorie (T. Kambara). **5**, 59.
Wechselstrom-Gleichstrom-Überlagerung, Elektrodenpolarisation bei — (H. Gerischer). **1**, 278.
Wechselwirkungsenergien und Wechselwirkungsradien zwischen stark polaren Molekülen und Dipolschwärmen (E. Lippert). **6**, 125.
Widerstandsmessung, elektrische, von dünnen Nickelschichten mit adsorbierten Fremdmolekeln (R. Suhrmann und K. Schulz). **1**, 69.
Wismut, *Billiter*-Potential (H. J. Oel und H. Strehlow). **1**, 249.
—, Schärfe des Schmelzpunktes (A. Knappwost). **2**, 320.
—, thermodynamische Aktivitäten in *Bi-Pb*-Legierungen (U. Gonser). **1**, 9, 12.
Wismut-Blei-Legierungen, thermodynamische Aktivitäten des *Bi* (U. Gonser). **1**, 9, 12.
Wolfram, Messung der Gitterkonstanten und des Atomradius mit Feldemissions-Mikroskopen (M. Drechsler). **6**, 282.
Wolfram-Einkristalle, Versetzungen beim Abbau (M. Drechsler, G. Pankow und R. Vanselow). **4**, 249.
Wüstit, Auflösung in Säuren (H.-J. Engell). **7**, 167.

Zähigkeit, Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der — wäßriger Lösungen starker Elektrolyte. I. KJ-, NH_4Cl- und Na_2SO_4-Lösungen (M. Kaminsky). **5**, 154. — II. $NaCl$-, Li_2SO_4-, $FeCl_2$- und $CeCl_3$-Lösungen (M. Kaminsky). **8**, 173.
Zerfall siehe Zersetzung.
Zersetzung von Distickstoffoxyd an Oxyden (G.-M. Schwab und J. Block). **1**, 42. — (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 68.
— von Chromylchlorid, photochemische (G.-M. Schwab und S. Prakash) **6**, 387.
— von Ozon, katalytische (G.-M. Schwab und G. Hartmann). **6**, 56, 72.
— von Polymethacrylsäuremethylester in Lösung unter dem Einfluß von ^{60}Co-Gamma-Strahlen (A. Henglein, M. Boysen und W. Schnabel). **10**, 137.
— von Propan, photochemische (W. E. Groth und G. Scharfe). **2**, 142.
— von Wasserstoffsuperoxyd an metallischem Platin (R. Gerischer und H. Gerischer). **6**, 178.
Zink, Diffusion in Spinellen und Oxyden (R. Lindner und Å. Åkerström). **6**, 162.
—, polarographisches Verhalten in stark alkalischen Lösungen (Th. P. Dirkse). **5**, 1.
Zink-Aluminium-Legierungen, Entmischungskurve und kritischer Punkt (A. Münster und K. Sagel). **7**, 296.
Zink-Gold-Amalgam, Gleichgewichte und kinetische Erscheinungen (H. Hartmann und K. Schölzel). **9**, 106.
Zink-Ionen, Kinetik der elektrolytischen Abscheidung (W. Vielstich und H. Gerischer). **4**, 10.
Zink-Kupfer-Mischkristalle, Korngrenzen-Diffusion von Quecksilber (L. Graf und H. Klatte). **10**, 306.
Zinkoxyd, Fehlordnung und Reaktionsvermögen (G.-M. Schwab und M. Rau). **9**, 127.
—, Oxydation von Kohlenmonoxyd an — (G.-M. Schwab und J. Block). **1**, 50.
—, Zerfall von Stickoxydul an — (G.-M. Schwab und J. Block). **1**, 54.
Zinkoxyd-Katalysatoren, Aktivierungsenergien für den H_2-D_2-Austausch an — (E. Molinari). **6**, 3.
Zinntetramethyl, Selbstdiffusionskoeffizient (W. Bambynek und V. Freise). **7**, 317.
Zweipolschaltungen (U. F. Franck). **3**, 184.

Autorenregister zu Band 1—10

Jahreszahlen

1954: Band 1 und 2. 1955: Band 3 bis 5.
1956: Band 6 bis 9. 1957: Band 10.

Abel, E., Mechanismus und Kinetik der Wasserstoffentwicklung aus alkalischer Lösung von Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd. **7**, 101.
— Über die Kinetik der Cannizzaro-Reaktion von Formaldehyd in wäßriger Lösung. **1**, 201.
— Über die Rolle von Hydroxylion bei Oxydation von Formaldehyd. **1**, 98.
— Über Mechanismus und Kinetik der Reduktion von Permanganat durch Ameisensäure zu MnO_2. **8**, 127.
Ackermann, Th. siehe *Wicke, E.* **1**, 340.
Åkerström, Å. siehe *Lindner, R.* **6**, 162.
Amerongen, C. van siehe *Stevels, J. M.* **3**, 382.
Amis, E. S. siehe *Jones, E. D.* **4**, 220.
— siehe *Foster, N. G.* **3**, 365; **7**, 360.
— siehe *Whorton, R.* **8**, 9.
Arvia, A. J. und *Brodersen, P. H.*, Über Titration mit Hochfrequenz unter Verwendung der Huth-Kühn-Schaltung. **6**, 381.

Bäumel, A. siehe *Schwab, G.-M.* **10**, 347.
Bailey, L. G. siehe *Hutchinson, E.* **5**, 344.
Bambynek, W. und *Freise, V.*, Der Selbstdiffusionskoeffizient des Zinntetramethyls. **7**, 317.
Bandow, F., Über die Fluoreszenz von adsorbierten Farbstoffen, insbesondere von Acridinorange an Aluminiumoxyd. **1**, 63.
Bartels, P., Spektralphotometrische Untersuchungen am Neutralrot (I). Prototropiegleichgewichte und Normaltemperaturspektren im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich. **9**, 74.
— Spektralphotometrische Untersuchungen am Neutralrot (II). Das Assoziationsverhalten in wäßriger Lösung. **9**, 95.
Baxendale, J. H. und *Smithies, D. H.*, Die Strahlenchemie in Wasser gelöster organischer Verbindungen. **7**, 242.
Becher, H. J., Schwingungsspektrum und Struktur des Borsäuremethylesters. **2**, 276.
Becker, E. W., *Henkes, W.* und *Seifert, U.*, Eine thermische Entmischung von ortho- und para-Wasserstoff bei tiefen Temperaturen. **5**, 90.
Bensch, H., *Witte, H. und Wölfel, E.*, Röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung im Aluminium. **1**, 256.

Bensch, H., Witte, H. und *Wölfel, E.*, Röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung in Kristallen IV. Die Elektronenverteilung im Aluminium. **4**, 65.
Bhat, T. R. siehe *Mohanty, S. R.* **9**, 180.
Blasina, P. siehe *Costa, G.* **4**, 24; **7**, 123.
Block, J. siehe *Schwab, G.-M.* **1**, 42.
Bloem, J. und *Kröger, F. A.*, The Influence of Heating in an Inert Gas Atmosphere on the Properties of a Compound Simiconductor, with Special Reference to PbS. **7**, 15.
— — The p-T-x-Phase Diagram of the Lead-Sulphur System. **7**, 1.
Bobleter, O., Rechenschema für Folge- und Kettenreaktionen unter Berücksichtigung der Chlorknallgaskette. **4**, 1.
Bodmann, O. siehe *Cantow, H.-J.* **3**, 65.
Böke, K., Die K-Kanten-Feinstruktur von Komplexen der Übergangselemente Chrom bis Zink (Teil I). **10**, 45.
— Die K-Kanten-Feinstruktur von Komplexen der Übergangselemente Chrom bis Zink (Teil II). **10**, 59.
Bonhoeffer, K. F. und *Heusler, K. E.*, Abhängigkeit der anodischen Eisenauflösung von der Säurekonzentration. **8**, 390.
— *Kahlweit, M.* und *Strehlow, H.*, Über wäßrige Konzentrationsketten mit nichtwäßriger Zwischenphase. **1**, 21.
— siehe *Richter, G.* **5**, 294.
— siehe *Weil, K. G.* **4**, 175.
— siehe *Woermann, D.* **8**, 265.
Boysen, M. siehe *Henglein, A.* **10**, 137.
Brandt, H., Ein Kalorimeter zur Messung kleiner Mischwärmen an binären flüssigen Systemen. **2**, 104.
Braun, V. siehe *Kortüm, G.* **2**, 179.
Brodersen, P. H. siehe *Arvia, A. J.* **6**, 381.
Bünau, G. v. und *Eigen, M.*, Spektralphotometrische Untersuchungen schnell verlaufender Lösungsreaktionen. (I. die Reaktion $H_2SO_3 + I_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2\,HI$). **7**, 108.
Bürger, A. siehe *Hartmann, H.* **9**, 62.
Bues, W., RAMAN-Spektren der Nitrate des Lithium, Natrium, Kalium und Silbers in der Schmelze. **10**, 1.
Burgess, D. S. siehe *Jones, E. D.* **4**, 220.
Burton, M. siehe *Dewhurst, H. A.* **7**, 27.

Califano, S. und *Lüttke, W.*, Infrarot-Untersuchungen an Oximen I. Die Assoziation der Oxime über Wasserstoffbrücken. **5**, 240.
— — Infrarotuntersuchungen an Oximen II. Die Schwingungsspektren des Formaldoxims und des Acetonoxims. **6**, 83.
Cantow, H.-J., Die Bestimmung thermodynamischer Daten aus der Temperaturabhängigkeit der Lichtzerstreuung hochmolekularer Stoffe in Lösung. **7**, 58.
— und *Bodmann, O.*, Die Moleküldimensionen von Polymethylmethacrylat in verschiedenen Lösungsmitteln nach der Streulichtmethode. **3**, 65.
— und *Schulz, G. V.*, Streulichtmessungen an Lösungen von Polymethacryl-

säuremethylestern. 1. Konstruktion eines Streulichtphotometers und dessen Eichung durch Messungen im Raleighbereich. **1**, 365.
— — Streulichtmessungen an Lösungen von Polymethacrylsäuremethylestern. 2. Bestimmungen des Molekulargewichtes und der räumlichen Abmessung der Molekülknäuel durch Messung der Winkel- und Wellenlängenabhängigkeit des Streulichtes. **2**, 117.
Coenen, M. siehe *Lauerer, D.* **10**, 236.
Costa, G. und *Blasina, P.*, Infrarotspektroskopische Untersuchungen an einigen Pyridinen und deren *N*-Oxyde. **4**, 24.
— — und *Sartori, G.*, Infrarotspektroskopische Untersuchungen an dem 4-Hydroxy- und dem 4-Amino-Pyridin sowie deren *N*-Oxyden. **7**, 123.
Czerwony, G. siehe *Luther, H.* **6**, 286.

Davies, M. und *Griffiths, D. M. L.*, The Molecular Equilibria and Micellar Size of Butyric Acid in Aqueous Solutions. **6**, 143.
— — The Molecular Equilibria of Acetic Acid in Benzene and Aqueous Solutions. **2**, 353.
Dewhurst, H. A. and *Burton, M.*, Photolysis of Hydrogen Peroxide in Aqueous Solution of Hydrazine. **7**, 27.
Dirkse, Th. F., The Polarographic Behavior of Zinc in strongly Alkaline Solutions. **5**, 1.
Dörr, J. und *Wiloth, F.*, Über den Mechanismus und die Kinetik der ε-Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser. 8. Mitteilung. Mathematische Behandlung eines kinetischen Primäransatzes zum Mechanismus der ε-Caprolactam-Polymerisation. **8**, 67.
Drechsler, M., Die Messung von Kristallstufen, Gitterkonstante und Atomradius mit Feldemissions-Mikroskopen. **6**, 272.
— *Pankow, G.* und *Vanselow, R.*, Über den Nachweis von Versetzungen beim Abbau von Wolfram-, Tantal- und Nickel-Einkristallen. **4**, 249.

Figen, M., Über die Kinetik sehr schnell verlaufender Ionenreaktionen in wäßriger Lösung. **1**, 176.
— und *Schoen, J.*, Untersuchungen sehr schnell verlaufender Ionenreaktionen in wäßriger Lösung mit Hilfe des Dissoziationsfeldeffektes. **3**, 126.
— und *Schwarz, G.*, Ein Orientierungs-Feldeffekt der elektrischen Leitung in Polyelektrolytlösungen. **4**, 380.
— siehe *Bünau, G. v.* **7**, 108.
— siehe *Wicke, E.* **1**, 340; **3**, 178; **5**, 312.
Engell, H.-J., Über die Auflösung von Oxyden in verdünnten Säuren. Ein Beitrag zur Elektrochemie der Ionenkristalle. **7**, 158.
Engelstätter, H. siehe *Kuhn, H.* **1**, 142.
Englert, A. siehe *Maier, W.* **10**, 273.

Fischer, W. A. siehe *Hoffmann, A.* **7**, 80.
Fischer-Wasels, H. siehe *Hartmann, H.* **4**, 297.
Fischmeister, H. F., Umwandlungsmechanismus und Umwandlungswärme bei den Alkalisulfaten. **7**, 91.

Förster, Th. und *Kasper, K.*, Ein Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz. **1**, 275.
Foster, N. G. und *Amis, E. S.*, The Equivalent Conductance of Electrolytes in Mixed Solvents. I. Potassium Chloride in the Water-Methanol System. **3**, 365.
— — The Equivalent Conductance of Electrolytes in Mixed Solvents. II. Tetraethylammonium Bromide in the Water-Methanol System. III. Tetraethylammonium Picrate in the Water-Methanol System. **7**, 360.
Franck, E. U., Hochverdichteter Wasserdampf I. Elektrolytische Leitfähigkeit in KCl-H_2O-Lösungen bis 750°. **8**, 92.
— Hochverdichteter Wasserdampf II. Ionendissoziation von KCl in H_2O bis 750°. **8**, 107.
— Hochverdichteter Wasserdampf III. Ionendissoziation von HCl, KOH und H_2O in überkritischem Wasser. **8**, 192.
— Zur Löslichkeit fester Stoffe in verdichteten Gasen. **6**, 345.
— und *Spalthoff, W.*, Die kritischen Daten des Fluorwasserstoffs. **8**, 255.
Franck, U. F., Zur Stabilität von Elektrodenzuständen. **3**, 183.
Franze, C., Untersuchung von Reaktionen in Verbrennungsgasen mittels einer Strömungsmethode. **10**, 161.
— *Jost, W.* und *Lesemann, K.-J.*, Die Berechnung von Flammengeschwindigkeiten. Die „streng" kalte Flamme als Grenzfall. **3**, 1.
Freise, V., Zur Diffusion von Elektrolyten in Agargelen. **4**, 129.
— und *Sauer, F.*, Zur Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im System Kupfer-Nickel. **8**, 387.
— siehe *Bambynek, W.* **7**, 317.
— siehe *Kramer, E.* **7**, 40.
Furlani, C., Absorptionsspektren magnetisch normaler Ni(II)-Komplexe. **10**, 291.
— siehe *Hartmann, H.* **9**, 62, 162.

Gemant, A., Iron-Catalyzed Oxidation in Hydrocarbons. **9**, 245.
Gerischer, H., Die Geschwindigkeit der Reaktion: $[Cd(CN)_4]^{--} \cdot aq \rightleftharpoons [Cd(CN)_3]^{-} \cdot aq + CN^{-} \cdot aq$. **2**, 79.
— Elektrodenpolarisation bei Überlagerung von Wechselstrom und Gleichstrom. **1**, 278.
— Über den Zusammenhang zwischen dem Mechanismus der elektrolytischen Wasserstoffabscheidung und der Adsorptionsenergie des atomaren Wasserstoffs an verschiedenen Metallen. **8**, 137.
— und *Käppel, M.*, Zum Mechanismus der Chromabscheidung durch elektrolytische Reduktion von Chromsäure. **8**, 258.
— und *Krause, M.*, Eine Doppelimpuls-Methode zur Untersuchung sehr schneller Elektrodenreaktionen. **10**, 264.
— und *Staubach, K.-E.*, Zur Kinetik der Hg/Hg_2^{++}-Elektrode. **6**, 118.
— und *Vielstich, W.*, Zur Elektrolyse bei konstantem Elektrodenpotential. I. Der Strom-Zeit-Verlauf bei gehemmter Entladung mit Nachlieferung durch Diffusion und Rückschlüsse auf die Kinetik. **3**, 16.
— siehe *Gerischer, R.* **6**, 178.

Gerischer, H. siehe *Vielstich, W.* **4**, 10.
Gerischer, R. und *Gerischer, H.*, Über die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd an metallischem Platin. **6**, 178.
Gerrens, H. siehe *Schulz, G. V.* **4**, 192; **7**, 182.
Glock, E., Untersuchungen über die Kinetik der Kalkstickstoffbildung aus CaC_2 und N_2. **3**, 131.
Goetzeler, H. siehe *Schwab, G. M.* **2**, 1; **4**, 148.
Gokhale, S. D. siehe *Kortüm, G.* **4**, 286.
Gonser, U., Bestimmung thermodynamischer Aktivitäten mittels radioaktiver Isotope. **1**, 1.
Graf, L. und *Klatte, H.*, Über eine Reaktionssteigerung an den Korngrenzen von Mischkristallen. **10**, 306.
Griffiths, D. M. L. siehe *Davies, M.* **2**, 353; **6**, 143.
Grjotheim, K. und *Krogh-Moe, J.*, Röntgenographische Strukturuntersuchung einer gesättigten Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff. **5**, 284.
Groth, W. und *Warneck, P.*, Bestimmung und Bildungsmechanismus von Atomkonzentrationen in Stickstoff- und Stickstoff-Edelgas-Glimmentladungen. **10**, 323.
Groth, W. E., Photochemische Untersuchungen im Schumann-Ultraviolett Nr. 9. Die Krypton-Lampe, eine neue Lichtquelle für das fernste Ultraviolett. Die durch Krypton sensibilisierte Ammoniakbildung. **1**, 300.
— und *Scharfe, G.*, Photochemische Untersuchungen im Schumann-Ultraviolett Nr. 10. Die photochemische Zersetzung des Propans. **2**, 142.
Günner, K. v. siehe *Schulz, G. V.* **4**, 192.
Gutmann, V. und *Himml, R.*, Das Solvosystem Phosphoroxychlorid VII. Überführungsmessungen. **4**, 157.

Haase, R., Über den Satz von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes. **9**, 355.
— und *Jost, W.*, Zur Frage der thermodynamischen Konsistenz von Gleichgewichtsmessungen. **9**, 300.
Harris, F. E. siehe *Rice, St. A.* **8**, 207.
Hartmann, G. siehe *Schwab, G.-M.* **6**, 56.
Hartmann, H., Zwei Bemerkungen zur Theorie der Absorptionsspektren von Komplexverbindungen der Übergangsmetalle. **4**, 376.
— und *Fischer-Wasels, H.*, Lichtabsorption und Konstitution von Komplexionen. 6. Mitteilung: Über die Änderungen des Termsystems des Ni^{++}-Ions beim Einbau in tetraedrische und tetragonale Komplexe. **4**, 297.
— und *Furlani, C.*, Über die Zuordnung der Banden bei den Spektren komplexer Vanadin(III)-Verbindungen. **9**, 162.
— — und *Bürger, A.*, Theorie der Absorptionsspektren komplexer Vanadin(III)-Verbindungen mit trigonaler Symmetrie. **9**, 62.
— und *Jaenicke, R.*, Über das dielektrische Verhalten strömender Lösungen von Hochpolymeren. **6**, 220.
— und *Kruse, H.-H.*, Über die Absorptionsspektren der Komplexverbindungen des dreiwertigen Chroms. **5**, 9.
— und *Schölzel, K.*, Gleichgewichte und kinetische Erscheinungen in den flüssigen ternären Systemen *Au-Cd-Hg* und *Au-Zn-Hg*. **9**, 106.

Hauffe, K. und *Rahmel, A.*, Zur Kinetik der Reduktion von Nickeloxyd mit Wasserstoff. **1**, 104.
Haul, R. A. W., Aktivierte Diffusion in porösen Adsorbentien. **1**, 153.
Heckmann, K., Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit in bewegten Seifensolen I. **9**, 318.
Heitmann, G. und *Knacke, O.*, Die Verdampfungsgeschwindigkeit von flüssigem Kadmiumamalgam. **7**, 225.
Helferich, F., Berücksichtigung anhaftender Flüssigkeitsfilme bei Messungen an Ionenaustauschermembranen. **4**, 386.
— und *Ocker, H. D.*, Ionenaustauschermembranen in bi-ionischen Systemen. **10**, 213.
— siehe *Woermann, D.* **8**, 265.
Henglein, A., Boysen, M. und *Schnabel, W.*, Die Zersetzung des Polymethacrylsäuremethylesters in Lösung unter dem Einfluß von ^{60}Co-Gamma-Strahlen: Ein Beispiel für die Energie-Übertragung bei strahlenchemischen Reaktionen. **10**, 137.
— und *Url, H.*, Die Sulfochlorierung des Heptans mit Hilfe von ^{60}Co-Gamma-Strahlen. **9**, 285.
Henkes, W. siehe *Becker, E. W.* **5**, 90.
Heusler, K. E. siehe *Bonhoeffer, K. F.* **8**, 390.
Himml, R. siehe *Gutmann, V.* **4**, 157.
Hinrichs, H., Die Wirkung energiereicher Strahlung auf Azofarbstoff-Ultramidfolien. **2**, 40.
Hock, F. und *Neumann, K.*, Die Verdampfungs- und Kondensationsgeschwindigkeit des festen Kaliums. **2**, 241; Berichtigung **3**, 134.
Hocking, C. S. siehe *Kahlweit, M.* **4**, 212.
Hoffmann, A. und *Fischer, W. A.*, Bildung des Spinells $FeO \cdot Al_2O_3$ und seiner Mischkristalle mit Fe_3O_4 und Al_2O_3. **7**, 80.
Hornig, J. F. siehe *Huber, W.* **9**, 1.
Huber, W.,*Horniig, J. F.* und *Kuhn, H.*, Über den Potentialverlauf entlang der Molekülkette m verfeinerten eindimensionalen Elektronengasmodell. Untersuchung am Beispiel des Wasserstoffmolekülions. **9**, 1.
— siehe *Kuhn, H.* **1**, 142.
Hückel, E. und *Krafft, G.*, Notiz zu der Bemerkung von Wicke und Eigen und der Erwiderung von Schlögl betreffend unsere Arbeit „Untersuchungen über den Einfluß der endlichen Ionengrößen usw." **5**, 305.
— — Untersuchungen über den Einfluß der endlichen Ionengrößen auf das thermodynamische Verhalten von Elektrolytlösungen. **3**, 135.
Hutchinson, E., Inaba, A. und *Bailey, L. G.*, A new Interpretation of the Properties of Colloidal electrolyte Solutions. **5**, 344.
— und *Melrose, J. C.*, The Scattering of Light by Solutions of Association Colloids. **2**, 363.

Inaba, A. siehe *Hutchinson, E.* **5**, 344.

Jaenicke, R. siehe *Hartmann, H.* **6**, 220.
Jones, E. D., Burgess, D. S. und *Amis, E. S.*, The Abnormal Surface Energy of Atomized Sodium Chloride. **4**, 220.

Jordan, P., Eine neue Methode zur Bestimmung der Löslichkeit eines Festkörpers mit Hilfe eines Radioindikators. **9**, 187.
Jost, W. und *Krischer, B.*, Gasanalytische Untersuchungen gestörter Benzol-Luft-Flammen. **5**, 398.
— und *Nölting, J.*, Die Fehlordnung im α-*AgJ*. **7**, 383.
— *Röck, H., Schröder, W., Sieg, L.* und *Wagner, H. Gg.*, Apparatur zur Messung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten bei Überdruck. **10**, 133.
— und *Weiss, K.*, Die Elektronen-Überführungszahlen von regulärem und hexagonalem *AgJ*. **2**, 112.
— siehe *Franze, C.* **3**, 1.
— siehe *Haase, R.* **9**, 300.

Käppel, M. siehe *Gerischer, H.* **8**, 258.
Kahlweit, M., Über die Anwendung von Ionenaustauschermembranen zur Messung von Aktivitätskoeffizienten starker Elektrolyte. **6**, 45.
— *Strehlow, H.* und *Hocking, C. S.*, Über wäßrige Konzentrationsketten mit nichtwäßriger Zwischenphase, II. **4**, 212.
— siehe *Bonhoeffer, K. F.* **1**, 21.
Kambara, T., Verallgemeinerung der Randles-Gerischerschen Theorie der Wechselspannungspolarisation und ihre polarographische Anwendung. **5**, 52.
Kaminsky, M., Experimentelle Untersuchungen über die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit wäßriger Lösungen starker Elektrolyte. I. Mitteilung: *KJ*-, NH_4Cl- und Na_2SO_4-Lösungen. **5**, 154.
— Experimentelle Untersuchungen über die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit wäßriger Lösungen starker Elektrolyte. II. Mitteilung: *NaCl*-, Li_2SO_4-, $FeCl_2$ und $CeCl_3$-Lösungen. **8**, 173; Berichtigung **9**, 276.
Karger, W. W., Beschreibung einer experimentellen Methode zur kontinuierlichen Beobachtung des *Kirkendall*-Effekts. **7**, 119.
— Zur Theorie des *Soret*-Effekts in Mischungen von Elektrolytlösungen. **5**, 232.
Kasper, K. siehe *Förster, Th.* **1**, 275.
Kats, A. und *Stevels, J. M.*, Colour Centres in Alkali Silicate Glasses. **3**, 225.
Kauer, E., Die Feinstruktur der Röntgen-K-Absorptionskante von kovalenten Komplexverbindungen des Eisens, Kobalts und Nickels. **6**, 105.
Klatte, H. siehe *Graf, L.* **10**, 306.
Knacke, O. siehe *Heitmann, G.* **7**, 225.
Knappwost, A., Die magnetische Bestimmung der Form der Kohärenzbereiche bei der Ausscheidung aus übersättigten *Cu-Fe*-Mischkristallen. **4**, 364.
— Untersuchungen zur quantenmechanischen und klassischen Deutung des anomalen Diamagnetismus des Graphits. **8**, 352.
— Zur Frage der Schärfe des Schmelzpunktes von Stoffen mit negativem Volumensprung am Schmelzpunkt am Beispiel des Wismuts. **2**, 320.
— und *Ulrich, F.*, Magnetische Phänomene bei der Entmischung von Kupfer-Kobalt-Mischkristallen. **6**, 151.
Kolb, E. siehe *Schwab, G.-M.* **3**, 52.
Kordes, E., Die Dispersion der Lichtbrechung. I. Mitteilung. Über eine eingliedrige Form der Dispersionsgleichung für den sichtbaren und ultravioletten Wellenbereich. **8**, 318.

Kordes, E. und *Libera, L.*, Bestimmung der Dissoziationsdampfdrucke von Silber- und Kupfer I-Halogeniden nach der Anlaufmethode. **1**, 211.
Kortüm, G., Gokhale, S. D. und *Wilski, H.*, Über Leitfähigkeitsmessungen an Tetraäthylammoniumjodid in Lösungsmittelgemischen. **4**, 286.
— und *Maier, H.*, RAMAN-Effekt und innere Rotation von Diphenylderivaten. **7**, 207.
— *Theilacker, W.* und *Braun, V.*, Die Photochromie der Dehydrodianthrone. **2**, 179.
— und *Wilski, H.*, Über Leitfähigkeitsmessungen an Pikrinsäure und Chlorwasserstoff in Wasser-Äthanol-Mischungen. **2**, 256.
— siehe *Wilski, H.* **5**, 333.
Krafft, G. siehe *Hückel, E.* **3**, 135; **5**, 305.
Kramer, E. und *Freise, V.*, Elektrophoretische Untersuchungen an kolloiden Kationenaustauscherteilchen. **7**, 40.
Kratky, O. und *Porod, G.*, Einfache Betrachtungen über interpartikuläre Interferenzeffekte bei der Röntgenkleinwinkelstreuung. **7**, 236.
Krause, M. siehe *Gerischer, H.* **10**, 264.
Krawczynski, St. siehe *Schwab, G.-M.* **8**, 1.
Krischer, B. siehe *Jost, W.* **5**, 398.
Kröger, C. und *Weisgerber, P.*, Leitfähigkeitsmessungen an Salzschmelzen unter Berücksichtigung der Polarisationserscheinungen. **5**, 192.
Kröger, F. A. siehe *Bloem, J.* **7**, 1, 15.
Krogh-Moe, J. siehe *Grjotheim, K.* **5**, 284.
Krug, J., Witte, H. und *Wölfel, E.*, Röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung in Kristallen III. Die Elektronenverteilung im Lithiumfluorid. **4**, 36.
Kruse, H.-H. siehe *Hartmann, H.* **5**, 9.
Kuhn, H., Huber, W. und *Engelstätter, H.*, Elektronengasmethode im Vergleich zu Molecular und Bond Orbital-Methode. Untersuchung am Beispiel des Wasserstoffmolekül-Ions. **1**, 142.
— siehe *Huber, W.* **9**, 1.
Kuhn, W. und *Majer, H.*, Ungleichheit des Gefrierpunktes isotonischer Systeme. Teil I. **3**, 330.

Lange, E., Elektrostatische Deutung des Dipoleinflusses auf die Voltaspannung. **7**, 96.
Lauerer, D., Coenen, M., Pestemer, M. und *Scheibe, G.*, Änderung der Ultraviolett-Absorptionsspektren innermolekular polarisierter konjugierter Systeme (Merocyanine) durch Protonenaustausch mit Alkoholen als Lösungsmittel bei normaler und tiefer Temperatur. **10**, 236.
Lesemann, K.-J. siehe *Franze, C.* **3**, 1.
Libera, L. siehe *Kordes, E.* **1**, 211.
Liehr, A. D., On the Stability of Cyclobutadiene, Cyclopentadienyl Radical, and the Benzene Plus One Ion: A Comparison of the Molecular Orbital and Valence Bond Predictions. **9**, 338.
Lieser, K. H., Messungen der spezifischen Wärme und der Umwandlungswärme von Silberjodid. **2**, 238.

Lieser, K. H., Über einige Untersuchungen am Silberjodid im Hinblick auf die Fehlordnung. I. Mitteilung: Die thermische Ausdehnung des Silberjodids. **5**, 125.
— Über einige Untersuchungen am Silberjodid im Hinblick auf die Fehlordnung. II. Mitteilung: Die Fehlordnung im *β-AgJ*. **9**, 216.
— Über einige Untersuchungen am Silberjodid im Hinblick auf die Fehlordnung. III. Mitteilung: Die elektrische Leitfähigkeit des Silberjodids bei verschiedenen Drucken. **9**, 302.
Lindeman, L. P. und *Wilson, M. K.*, The Vibrational Spectra of Some Deuterated Germanes. **9**, 29.
Lindner, R., Silikatbildung durch Reaktion im festen Zustand. **6**, 129.
— und *Åkerström, Å.*, Selbstdiffusion und Reaktion in Oxyd- und Spinellsystemen. **6**, 162.
Lingelbach, R., Bemerkung zu der vorangehenden Mitteilung von F. Wagenknecht. Zur Kenntnis der magnetischen Suszeptibilität des Chroms II. **7**, 338.
— Über das magnetische Verhalten von Elektrolytchrom. **5**, 273.
Linhard, M. und *Weigel, M.*, Über Komplexverbindungen XXI. Lichtabsorption von cis- und trans-Dichloro-dien-Chrom(III)-salzen. **5**, 20.
Lippert, E., Spektroskopische Untersuchung der Fluoreszenz von Nitroverbindungen. **2**, 328.
— Wechselwirkungsenergien und Wechselwirkungsradien zwischen stark polaren Molekülen und Dipolschwärmen. **6**, 125.
— und *Vogel, W.*, Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität von IR-Valenzschwingungsbanden und der Elektronenstruktur von funktionellen Gruppen in aromatischen Verbindungen. **9**, 133.
Lotgering, F. L., Order-Disorder Phenomena in Iron Sulphides $Fe_{1-\delta}S$. **4**, 238.
Lüttke, W. siehe *Califano, S.* **5**, 240; **6**, 83.
Luther, H. und *Czerwony, G.*, Zur molekülspektroskopischen Analyse unverzweigter und verzweigter Kohlenwasserstoffketten. III. Die Intensität der C-H-Deformationsschwingungsbanden von Paraffinen. **6**, 286.
Lutze, E., Beiträge zur anomalen paramagnetischen Resonanzdispersion und -absorption in Kristallpulvern. **8**, 32.

Magnus, A., Die Resonanzenergien der Parachinone. Auf Grund der Präzisionsmessungen ihrer Verbrennungswärmen durch Herrn Gerhard Wittwer. **9**, 141.
Maier, H. siehe *Kortüm, G.* **7**, 207.
Maier, W. und *Rudolph, H. D.*, Bestimmung der Assoziations- und Dissoziationsgeschwindigkeiten von Benzoesäure in Tetrachlorkohlenstoff durch Ultraschallabsorptionsmessungen an verdünnten Lösungen. **10**, 83.
— und *Saupe, A.*, Untersuchungen mit linear polarisiertem Ultraviolett an der festen, kristallin-flüssigen und normal-flüssigen Phase des pp'-Azoxyanisols. I. Experimenteller Teil. **6**, 327.
— — und *Englert, A.*, Die im nahen UV gelegenen Elektronenübergänge des Azoxybenzols und einige seiner Paraderivate. **10**, 273.
Majer, H. siehe *Kuhn, W.* **3**, 330.

Manecke, G. und *Otto-Laupenmühlen, E.*, Elektrische Leitfähigkeit von Kationenaustauscherharzen. **2**, 336.
Melrose, J. C. siehe *Hutchinson, E.* **2**, 363.
Meyerhoff, G., Über den Einfluß der Form des gelösten Moleküls auf das Viskositätsverhalten im Grenzbereich zwischen Nieder- und Hochmolekularen. **4**, 346.
— Über den experimentellen Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Viskositätszahl von Polystyrolen im Bereich von $M = 1000$ bis 5000000 auf Grund von Sedimentations- und Diffusionsmessungen. **4**, 335.
Micus, G. und *Troltenier, U.*, Zur Frage der Grenzflächentemperatur bei der Kristallisation unterkühlter Schmelzen. **2**, 229.
— siehe *Neumann, K.* **2**, 25.
Mohanty, S. R., Inversion of the Positive Joshi Effect with „Aging" under Discharge. **4**, 233.
— und *Bhat, T. R.*, Temperatures as a Determinant of the Potential Inversion of the Joshi Effect. **9**, 180.
Molinari, E., On the Relation between the constants of the Arrhenius Equation in heterogeneous Catalysis and its significance for the Desorption Processes. **6**, 1.
Münster, A., Zur Theorie der Umwandlungen II. Ordnung. **1**, 259.
— *Rinck, G.* und *Ruppert, W.*, Über das Gleichgewicht der Titannitrid-Bildung und die Entropie des Titantetrachlorids. **9**, 228.
— und *Sagel, K.*, Entmischungskurve und kritischer Punkt des Systems Aluminium-Zink. **7**, 296.
— — Zur statistischen Theorie der festen Lösungen. **7**, 267.

Neumann, K., Der Verdampfungskoeffizient des flüssigen Kaliums. **2**, 215.
— und *Micus, G.*, Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit des Salols in dünnen Schichten. **2**, 25.
— siehe *Hock, F.* **2**, 241; Berichtigung **3**, 134.
Nikuradse, A. und *Ulbrich, R.*, Über den Assoziationszustand des Chloroforms. **2**, 9.
Nölting, J. siehe *Jost, W.* **7**, 383.

Ocker, H. D. siehe *Helferich, F.* **10**, 213.
Oel, H. J., Diffusion von Ionen und Elektronen. **10**, 165.
— Zur Theorie der elektrokinetischen Erscheinungen. **5**, 32.
— und *Strehlow, H.*, Ladungsfreie Elektroden in der Elektrochemie. **4**, 89.
— — Zur Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht an Gleichgewichtselektroden. **1**, 241.
Osberghaus, O. und *Taubert, R.*, Massenspektrometrische Untersuchungen von Wandreaktionen organischer Moleküle bei hohen Temperaturen. **4**, 264.
Otto-Laupenmühlen, E. siehe *Manecke, G.* **2**, 336.

Pankow, G. siehe *Drechsler, M.* **4**, 249.
Paulitsch, P. siehe *Torkar, K.* **3**, 34.
Pavlopoulos, Th. und *Strehlow, H.*, Die Spannungsreihe in Formamid. **2**, 89.
Perkampus, H. H., Die Absorptionsspektren der Oxyphenazine und Oxyacridine sowie ihre Beziehungen zur Solvatochromie. **6**, 18.

Perkampus, H. H., Intensität und Polarisation der langwelligsten Übergänge bei den Acenen nach dem Elektronengasmodell. **2**, 160.
— siehe *Suhrmann, R.* **2**, 290.
Pestemer, M. siehe *Lauerer, D.* **10**, 236.
Peter, S. und *Peters, H.*, Über die Strukturviskosität des kristallinflüssigen p-p'-Azoxyanisols. **3**, 103.
— und *Weinert, M.*, Die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in Kohlenwasserstoffen bei hohen Drucken. **9**, 49.
— — Über die Löslichkeit von H_2, CO, CO_2 und Wasserdampf in flüssigen Kohlenwasserstoffen. **5**, 114.
Peters, H. siehe *Peter, S.* **3**, 103.
Porod, G. siehe *Kratky, O.* **7**, 236.
Prakash, S. siehe *Schwab, G.-M.* **6**, 387.

Rahmel, A. siehe *Hauffe, K.* **1**, 104.
Rau, M. siehe *Schwab, G.-M.* **9**, 127.
Rice, St. A. und *Harris, F. E.*, Polyelectrolyte Gels and Ion Exchange Reactions. **8**, 207.
Richter, G. und *Bonhoeffer, K. F.*, Membranpotentiale an Actomyosinmembranen. **5**, 294.
Richtering, H., Untersuchungen am *IR*-Spektrum von Anilin. **9**, 393.
Riehl, N. und *Wirths, G.*, Zur Trennung gelöster Stoffe durch Gegenstromdiffusion. **6**, 265.
Riethmayer, S. siehe *Schwab, G.-M.* **7**, 342.
Rinck, G. siehe *Münster, A.* **9**, 228.
Röck, H., Messung sehr kleiner Anilindampfdrucke. **4**, 242.
— und *Schneider, G.*, Messungen zum Problem des Grenzverlaufes der Aktivitätskoeffizienten. **8**, 154.
— und *Schröder, W.*, Beitrag zur Kenntnis des Konzentrationsverlaufs thermodynamischer Mischungsfunktionen. **9**, 277.
— und *Sieg, L.*, Messungen von Verdampfungsgleichgewichten mit einer modernisierten Umlaufapparatur. **3**, 355.
— siehe *Jost, W.* **10**, 133.
Rösinger, S., Dosismessung bei Röntgenstrahlen und schnellen Elektronen mit wäßriger Eisen-II-sulfatlösung. **10**, 310.
Ruch, E., Zum Verhalten der Dicyclopentadienyl- und Diindenylmetallkomplexe gegenüber der Parawasserstoffumwandlung. Zugleich Erwiderung auf den Artikel von G.-M. Schwab und J. Voitländer „Studien zur Parawasserstoffumwandlung in Lösung". **6**, 356.
Rudolph, H. D. siehe *Maier, W.* **10**, 83.
Rüetschi, P., Polarographische Methode zur Bestimmung der Dissoziationsgeschwindigkeit von Säuren. **5**, 323.
— und *Vielstich, W.*, Polarographische Methode zur Bestimmung der Dissoziationsgeschwindigkeit von Säuren. **4**, 124.
Ruppert, W. siehe *Münster, A.* **9**, 228.

Sagel, K. siehe *Münster, A.* **7**, 267, 296.

Sartore, G. siehe *Costa, G.* **7**, 123.
Sauer, F. siehe *Freise, V.* **8**, 387.
Saupe, A. siehe *Maier, W.* **6**, 327; **10**, 273.
Scharfe, G. siehe *Groth, W. E.* **2**, 142.
Scheibe, G. siehe *Lauerer, D.* **10**, 236.
Schindewolf, U., Anisotropie der Leitfähigkeit in strömenden Polyphosphatlösungen. I. **1**, 129.
— Leitfähigkeitsmessungen an Polyelektrolyten (Polyphosphaten). **1**, 134.
Schläfer, H. L., Quantentheoretische Untersuchung der Lichtabsorption der Ionen $[Mn(H_2O)_4]^{2+}$ und $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. **4**, 116.
— Über den Konzentrationseinfluß auf die Absorptionsbanden konzentrierter wäßriger Mangan-II-chloridlösungen. **6**, 201.
— Über die UV-Absorptionsspektren von Komplexionen mit π-Elektronensystemen als Liganden. I. Komplexe mit α, α'-Dipyridyl und o-Phenanthrolin **8**, 373.
— Zur Kenntnis der Elektronenaffinitätsspektren anorganischer Komplexverbindungen. 1. Mitteilung: Halogeno-Komplexe des III-wertigen Eisens. **3**, 222.
— Zur Kenntnis der Elektronenaffinitätsspektren anorganischer Komplexverbindungen. 2. Mitteilung: Aquo- und Ammino-Komplexe. **3**, 263.
Schlögl, R., Ein Le Chatelier-Braun-Prinzip für irreversible, stationäre Vorgänge. **9**, 259.
— Elektrodiffusion in freier Lösung und geladenen Membranen. (Das allgemeine, zeitunabhängige Integral der Nernst-Planckschen Ionen-Bewegungsgleichungen für beliebige Elektrolyte). **1**, 305.
— Erwiderung auf die vorhergehende Arbeit von E. Hückel und G. Krafft „Untersuchungen über den Einfluß der Ionengrößen auf das thermodynamische Verhalten von Elektrolytlösungen". **3**, 176.
— Zur Theorie der anomalen Osmose. **3**, 73.
— und *Schödel, U.*, Über das Verhalten geladener Porenmembranen bei Stromdurchgang. **5**, 372.
Schnabel, W. siehe *Henglein, A.* **10**, 137.
Schneider, G. siehe *Röck, H.* **8**, 154.
Schödel, U. siehe *Schlögl, R.* **5**, 372.
Schölzel, K. siehe *Hartmann, H.* **9**, 106.
Schoen, J. siehe *Eigen, M.* **3**, 126.
Schön, K. G. und *Schulz, G. V.*, Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen an hemikolloiden Polystyrolen und Polymethacrylaten nach einem neuen Verfahren und die Beziehung zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht. **2**, 197.
Schröder, W. siehe *Jost, W.* **10**, 133.
— siehe *Röck, H.* **9**, 277.
Schultz-Grunow, F., Gesetzmäßigkeiten der laminaren Flammenfortpflanzung und ihrer Grenzen. **5**, 204.
Schulz, G. V., Über die Beziehung zwischen Diffusionskoeffizient und Geschwindigkeitskonstante bimolekularer Reaktionen in Lösung. **8**, 284.
— Über die Polymerisationskinetik in hochkonzentrierten Systemen. Zur Kinetik des *Trommsdorff*effektes an Methylmethacrylat. **8**, 290.

Schulz, G. V., und *Gerrens, H.*, Diffusion und Kapillarströmung indifferenter Gase im glasartigen Polystyrol. **7**, 182.
— *Günner, K. v.* und *Gerrens, H.*, Thermodynamische Untersuchung der Beziehungen zwischen Glas, Schmelze und Lösung bei Polystyrolen. **4**, 192.
— siehe *Cantow, H.-J.* **1**, 365; **2**, 117.
— siehe *Schön, K. G.* **2**, 197.
Schulz, K. siehe *Suhrmann, R.* **1**, 69.
Schulze, W., Binäre Flüssigkeitsgemische III. Thermodynamische Funktionen der Systeme Äthylalkohol-Chlorbenzol, -Brombenzol, -Toluol bei 25° C. **6**, 315.
Schurz, J., Die Gitterzelle des Diäthylacetamido Cellulosexanthats. **5**, 261.
Schwab, G.-M. und *Bäumel, A.*, Zur Parawasserstoff-Umwandlung durch Biradikale. **10**, 347.
— und *Block, J.*, Über die Oxydation von Kohlenmonoxyd und den Zerfall von Distickstoffoxyd an definiert halbleitenden Oxyden. **1**, 42.
— und *Goetzeler, H.*, Über den magnetokatalytischen Effekt. **2**, 1.
— — Über den magnetokatalytischen Effekt II. **4**, 148.
— und *Hartmann, G.*, Der Katalytische Ozonzerfall. I. Die Katalytische Wirkung der Oxyde der Hauptgruppenelemente und ihr Gang im Periodensystem. **6**, 56.
— und *Kolb, E.*, Zur Viskosität der Schwefelsäure. **3**, 52.
— und *Krawczynski, St.*, Der kinetische Salzeffekt bei hohen Ionenstärken. **8**, 1.
— und *Prakash, S.*, Der photochemische Zerfall von Chromylchlorid. **6**, 387.
— und *Rau, M.*, Fehlordnung und Reaktionsvermögen des Zinkoxyds. **9**, 127.
— und *Riethmayer, S.*, Untersuchung autokatalytischer Grenzflächenreaktionen. **7**, 342.
— und *Strohmeyer, M.*, Zur Kinetik der Autoxydation von Benzaldehyd bzw. Natriumsulfit im Dunkeln. **7**, 132.
— und *Voitländer, J.*, Studien zur Parawasserstoffumwandlung in Lösung. Teil I. Parawasserstoffumwandlung durch metallorganische Verbindungen. **3**, 341.
— *Voitländer, J.* und *Bäumel, A.*, Parawasserstoff-Umwandlung an Mangandicyclopentadienyl bei Zimmertemperatur und —77° C. **10**, 343.
Schwankl, P., Ist eine Verstärkung des latenten Bildes im Bereich geringer Schwärzungen möglich? **8**, 240.
— Versuch einer neuen Auswertung der experimentellen Ergebnisse der Untersuchung von *V. Oberguggenberger* über *Hg*-Hypersensibilisierung und Feuchtigkeit der Emulsion. **8**, 249.
Schwarz, G. siehe *Eigen, M.* **4**, 380.
Seelentag, H., Über die Fluoreszenzlöschung durch Nitrobenzol. **9**, 373.
Seifert, U., siehe *Becker, E. W.* **5**, 90.
Sieg, L. siehe *Jost, W.* **10**, 133.
— siehe *Röck, H.* **3**, 355.
Smithies, D. H. siehe *Baxendale, J. H.* **7**, 242.
Spalthoff, W. siehe *Franck, E. U.* **8**, 255.
Sparnaay, M. J., Zur Deutung der *Hückel-Krafft*schen Zusatzglieder in der *Debeye-Hückel*schen Theorie der starken Elektrolyte. **10**, 156.

Spener, G. und *Wagner, H. G.*, Spektralaufnahmen von Detonationsflammen. **2**, 312.
Staubach, E.-K. siehe *Gerischer, H.* **6**, 118.
Stauff, J., Beitrag zur Thermodynamik der Grenzflächenaktivität. **10**, 24.
Stevels, J. M., Amerongen, C. van und *Volger, J.*, Dielectric Losses in Quartz at Low Temperatures. **3**, 382.
— siehe *Kats, A.* **3**, 255.
Strehlow, H. siehe *Bonhoeffer, K. F.* **1**, 21.
— siehe *Kahlweit, M.* **4**, 212.
— siehe *Oel, H. J.* **1**, 241; **4**, 89.
— siehe *Pavlopoulos, Th.* **2**, 89.
Strohmeyer, M. siehe *Schwab, G. M.* **7**, 132.
Suhrmann, R. und *Perkampus, H. H.*, Über die Temperaturabhängigkeit der Lichtabsorption und Fluoreszenzintensität bei der Solvatochromie des 1, 2, 4-Trimethyl-3-oxyphenazins. **2**, 290.
— und *Schulz, K.*, Ermittlung der elektronischen Wechselwirkung zwischen adsorbierten Fremdmolekeln und der Oberfläche dünner Nickelschichten bei niedrigen Temperaturen durch elektrische Widerstandsmessungen. **1**, 69.
— und *Wedler, G.*, Über den zeitlichen Verlauf der Chemisorption von Wasserdampf und Kohlendioxyd an aufgedampften, durchsichtigen Nickelfilmen. **10**, 184.
Sundaram, S. siehe *Venkateswarlu, K.* **9**, 174.

Tamaru, K., Activation Process of Charcoal by Gas. **9**, 239.
Taubert, R. siehe *Osberghaus.* **4**, 264.
Theilacker, W. siehe *Kortüm, G.* **2**, 179.
Tollert, H., Die kinetische und stationäre Bestimmung von Lösungsgleichgewichten leichtlöslicher Salze und deren thermodynamische Grundlagen zur Deutung des metastabilen Sättigungszustandes mit Hilfe der Hydratationsenthalpien. **6**, 242.
Torkar, K. und *Paulitsch, P.*, Die Anwendung der Mischkörpertheorie auf Gesteinsgefüge. **3**, 34.
Troltenier, U. siehe *Micus, G.* **2**, 229.

Ulbrich, R. siehe *Nikuradse, A.* **2**, 9.
Ulrich, F. siehe *Knappwost, A.* **6**, 151.
Url, H. siehe *Henglein, A.* **9**, 285.

Vanselow, R. siehe *Drechsler, M.* **4**, 249.
Venkateswarlu, K. and *Sundaram, S.*, Evaluation of Force Constants: Molecules of the Type XY_6. **9**, 174.
Vetter, K. J., Zur Potentialdifferenz innerhalb der Passivschicht des Eisens. **4**, 165.
Vielstich, W. und *Gerischer, H.*, Zur Elektrolyse bei konstantem Potential. II. Untersuchungen über die Kinetik der Abscheidung einfacher Zink- und komplexer Silber-Ionen. **4**, 10.
— siehe *Gerischer, H.* **3**, 16.

Vielstich, W. siehe *Rüetschi, P.* **4**, 124.
Vogel, W. siehe *Lippert, E.* **9**, 133.
Voitländer, J., Bemerkung zu vorstehender Abhandlung von *E. Ruch* „Zum Verhalten der Dicyclopentadienyl- und Diindenylmetallkomplexe gegenüber der Parawasserstoffumwandlung". **6**, 371.
— siehe *Schwab, G.-M.* **3**, 341; **10**, 343.
Volger, J. siehe *Stevels, J. M.* **3**, 382.
Voltz, St. E. siehe *Weller, S. W.* **5**, 100.

Wagenknecht, F., Zur Kenntnis der magnetischen Suszeptibilität des Chroms. II. Mitteilung. **7**, 332.
— Schlußwort zu der vorangehenden Mitteilung von *F. Wagenknecht* und zu der Bemerkung von *R. Lingelbach*. Zur Kenntnis der magnetischen Suszeptibilität des Chroms II. **7**, 340.
Wagner, B., Witte, *H.* und *Wölfel, E.*, Röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung in Kristallen I. Apparatur und Meßverfahren. **3**, 273.
Wagner, C., The Thermodynamic Evalution of Alloy-Slag Equilibria. **8**, 342.
Wagner, H. G. siehe *Jost, W.* **10**, 133.
— siehe *Spener, G.* **2**, 312.
Warneck, P. siehe *Groth, W.* **10**, 323.
Wedler, G. siehe *Suhrmann, R.* **10**, 184.
Weigel, M. siehe *Linhard, M.* **5**, 20.
Weil, K. G. und *Bonhoeffer, K. F.*, Zur Passivität des Eisens in neutralen und schwach sauren Lösungen. **4**, 175.
Weinert, M. siehe *Peter, S.* **5**, 114; **9**, 49.
Weisgerber, P. siehe *Kröger, C.* **5**, 192.
Weiss, A., *Witte, H.* und *Wölfel, E.*, Röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung in Kristallen. V. Die Elektronenverteilung im Calciumfluorid. **10**, 98.
Weiss, K. siehe *Jost, W.* **2**, 112.
Weller, A., Der Reaktionsmechanismus der Säuredissoziation am Beispiel der protolytischen Reaktion des angeregten β-Naphthols. **3**, 238.
Weller, S. W. und *Voltz, St. E.*, Electrical Conductivity, Catalytic Activity, and Surface Chemistry of Chromic Oxide. **5**, 100.
Whorton, R. und *Amis, E. S.*, The Equivalent Conductance of Electrolytes in Mixed Solvents. IV. Tetraethylammonium Picrate in the Methanol-Ethanol System. **8**, 9.
Wicke, E. und *Eigen, M.*, Bemerkung zu der vorangehenden Mitteilung von *E. Hückel* und *G. Krafft* „Untersuchungen über den Einfluß der Ionengrößen auf das thermodynamische Verhalten von Elektrolytlösungen". **3**, 178.
— — Erwiderung auf die voranstehende Notiz von *Hückel* und *Krafft*. **5**, 312.
— — und *Ackermann, Th.*, Über den Zustand des Protons (Hydroniumions) in wäßriger Lösung. **1**, 340.
Wiloth, F., Über den Mechanismus und die Kinetik der ε-Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser. 4. Mitteilung. Das Gleichgewicht des Systems ε-Caprolactam — Poly-ε-caprolactam — Wasser bei 220° C. **5**, 66.
— siehe *Dörr, J.* **8**, 67.

Wilski, H. und *Kortüm, G.*, Zur Dissoziation schwacher Säuren in Lösungsmittelgemischen; die Leitfähigkeit des 2,6-Dinitrophenols in Wasser-Pyridin-Mischungen. **5**, 333.
— siehe *Kortüm, G.* **2**, 256; **4**, 286.
Wilson, M. K. siehe *Lindeman, L. P.* **9**, 29.
Wirths, G. siehe *Riehl, N.* **6**, 265.
Witt, H. T., Zum Primärprozeß der Photosynthese. **4**, 120.
Witte, H. und *Wölfel, E.*, Röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung in Kristallen II. Die Elektronenverteilung im Steinsalz. **3**, 296.
— siehe *Bensch, H.* **1**, 256; **4**, 65.
— siehe *Krug, J.* **4**, 36.
— siehe *Wagner, B.* **3**, 273.
— siehe *Weiss, A.* **10**, 98.
Wölfel, E. siehe *Bensch, H.* **1**, 256; **4**, 65.
— siehe *Krug, J.* **4**, 36.
— siehe *Wagner, B.* **3**, 273.
— siehe *Weiss, A.* **10**, 98.
— siehe *Witte, H.* **3**, 296.
Woermann, D., Bonhoeffer, K. F. und *Helferich, F.*, Untersuchungen an einem für Kalium-Ionen selektiven Kationenaustauscher. **8**, 265.

Yamaguchi, Sh., Prüfung der Promotoren in festen Katalysatoren mit Hilfe der Elektronenbeugung. **7**, 115.
— Untersuchung eines *Cu-Ni*-Katalysators durch Elektronenbeugung. **10**, 340.

Zanker, V., Die Tieftemperaturabsorption des Phosphoreszenzzustandes beim Acridinorangekation und ihre Abhängigkeit von der Konzentration. **8**, 20.
— Die Tieftemperaturspektren einiger homologer sechsgliedriger N-Heterocyclen und ihre Entwicklung zu den Spektren der Acridinfarbstoffe. **2**, 52.

Buchbesprechungen

Bechert, K., und *Gerthsen, Ch.*, Atomphysik. 3. Aufl. I und II. **6**, 395.
Becker, R., Theorie der Wärme. **9**, 397.
Bergmann, L., und *Schaefer, Cl.*, Lehrbuch der Experimentalphysik. 1. Band (Mechanik, Akustik, Wärmelehre). 4. Aufl. **5**, 260.
Bladergroen, W., Einführung in die Energetik und Kinetik biologischer Vorgänge. **7**, 265.
Butler, J. A. V., und *Randell, J. T.*, Progress in Biophysics and Biophysical Chemistry. Vol. 5. **6**, 261.
Chalmers, B., und *King, R.*, Progress in Metal Physics. Band V. **3**, 134.
Charlot, G., Qualitative Inorganic Analysis. **3**, 261.
Clarke, H. T., und *Nachmansohn, D.*, Ion Transport across Membranes. **4**, 126.
Fischer, H., Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen. **6**, 262.
Frankenburg, W. G., Komarewsky, V. I., und *Rideal, E. K.*, Advances in Catalysis and Related Subjects. Vol. VI. **5**, 122.
— Vol. VIII. **8**, 263.
Gerthsen, Ch., siehe *Bechert, K.* **6**, 395.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl. Sauerstoff 2, Schwefel A2, Selen A2, Arsen, Antimon A3, Magnesium A4, Calcium A1, Aluminium A8, Titan, Gold 1, Platin A5, Abkürzungsverzeichnis. **2**, 114.
— Bor Ergänzungsband; Gold 2 und 3. **2**, 375.
— Thorium und Isotope, Kupfer A1. **5**, 402.
— Kupfer A2. **7**, 265.
— Calcium B1. **10**, 272.
Guggenheim, E. A., Boltzmann's Distribution Law. 1. Aufl. **8**, 395.
Guggenheim, E. A., und *Prue, J. E.*, Physicochemical Calculations. **6**, 263.
Gustavson, K. H., The Chemistry and Reactivity of Collagen. **10**, 270.
Hecker, E., Verteilungsverfahren im Laboratorium. **4**, 246.
Hodgman, Ch. D., Handbook of Chemistry and Physics. 37. Aufl. **8**, 394.
Hofmann, K. A., Anorganische Chemie. 15. Aufl. Herausgegeb. von U. Hofmann und W. Rüdorff. **9**, 276.
Hund, F., Materie als Feld. **5**, 123.
Hutchinson, E., siehe *McBain, M. E. L.* **7**, 122.
Jasmund, K., Die silikatischen Tonminerale. 2. Aufl. **8**, 136.
King, R., siehe *Chalmers, B.* **3**, 134.
Komarewsky, V. I., siehe *Frankenburg, W. G.* **5**, 122; **8**, 263.
Kopfermann, H., Kernmomente. 2. Aufl. **9**, 139.
Kortüm, G., Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie. 3. Aufl. **7**, 386.
Literatur-Schnelldienst über Kunststoffe. **7**, 122.
McBain, M.E.L., und *Hutchinson, E.*, Solubilization and Related Phenomena. **7**, 122.
Meredith, R., The Mechanical Properties of Textile Fibres. **8**, 264.
Mizushima, S.-I., Structure of Molecules and Internal Rotation. **4**, 247.
Nachmansohn, D., siehe *Clarke, H. T.* **4**, 126.
Nachod, F. C., und *Schubert, J.*, Ion Exchange Technology. **10**, 350.
Prue, J. E., siehe *Guggenheim, E. A.* **6**, 263.
Randell, J. T., siehe *Butler, J. A. V.* **6**, 261.
Rideal, E. K., siehe *Frankenburg, W. G.* **5**, 122; **8**, 263.
Sauer, E., Kolloidchemisches Praktikum. 2. Aufl. **6**, 261.
Schaefer, Cl., siehe *Bergmann, L.* **5**, 260.
Schubert, J., siehe *Nachod, F. C.* **10**, 350.
Schweizerischer Chemiker-Verband, Ionenaustauscher im Laboratorium und in der Industrie (4 Vorträge). **10**, 271.
Seel, F., Grundlagen der analytischen Chemie und der Chemie in wäßrigen Systemen. **6**, 394.
Seitz, F., und *Turnbull, D.*, Solid State Physics. Band 1. **9**, 139.
Simons, J. H., Fluorine Chemistry. Vol. II. **5**, 123.
Spenke, E., Elektronische Halbleiter. **5**, 402.
Steyskal, H., Arbeitsverfahren und Stoffkunde der Hochvakuumtechnik, Technologie der Elektronenröhren. Band. III. **10**, 271.
Stille, U., Messen und Rechnen in der Physik. **9**, 138.
Turnbull, D., siehe *Seitz, F.* **9**, 139.
Winchell, A. N., The Optical Properties of Organic Compounds. 2. Aufl. **2**, 375.
Zeise, H., Thermodynamik auf den Grundlagen der Quantentheorie, Quantenstatistik und Spektroskopie. 3. Band, 1. Hälfte. **6**, 263.

3 8198 313 606 269
THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO